Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Fünfter Band

Färben — Glyoxylsäure

Mit 398 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N24
Friedrichstraße 105 b

1930

Wien I
Mahlerstraße 4

Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V.

Zusammenfassende Übersicht

der im fünften Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Färben von Steinen ✦ Ing.-Chem. *Ph. Eyer*, Halberstadt.

Färberei ✦ Prof. Dr. *E. Grandmougin*, Paris.

Farblacke ✦ Direktor Dr. *R. Rübencamp*, Dresden.

Farbstoffanalyse ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.

Farbstoffe, künstliche ✦ Prof. Dr. *E. Grandmougin*, Paris.

Farbstoffe, pflanzliche - Farbstoffe, tierische ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Fermente ✦ Prof. Dr. *R. Chodat*, Genf.

Fette, gehärtete ✦ Dr. *W. Normann*, Chemnitz.

Fette und Öle ✦ Dr. *A. Eisenstein*, Wien.

Fettsäuren ✦ Dr. *P. Dangschat*, Berlin.

Feuergefährliche Flüssigkeiten, Lagerung ✦ Direktor Dipl.-Ing. *E. Hurlbrink*, Berlin.

Feuerlöschmittel ✦ Prof. Dr. *E. Biesalski*, Berlin.

Feuerungsanlagen ✦ Ing. *A. Dosch*, Berlin.

Feuerwerkerei ✦ Prof. Dr. *K. Utescher*, Berlin.

Filmfabrikation ✦ Dr. *K. Kieser*, Beuel am Rhein.

Filter und Filterpressen ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Firnis ✦. Dr. *Hans Wolff*, Berlin.

Flachs ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.

Flammenschutzmittel ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Fluor ✦ Dr. phil. Chem. *A. Schloss*, Berlin.

Fluoren ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Fluorverbindungen ✦ Dr. phil. Chem. *A. Schloss*, Berlin.

Flüssigkeitskontrollapparate ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Formaldehyd ✦ Dr. *G. Bugge*, Konstanz.

Formiate ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Fruchtäther, künstliche ✦ Dr. *A. Szameitat*, Engen (Baden).

Fructose ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Füllkörper ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Furfurol ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Galalith ✦ Direktor Dr. *A. Bartels*, Harburg a. d. E.

Galenische Präparate ✦ Dr. *H. Vogtherr*, Berlin.

Gallium - Gallussäure ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Galvanische Elemente ✦ Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin.

Galvanotechnik ✦ Dr.-Ing. *G. Eger*, Berlin.

Gärung ✦ Prof. Dr. *F. Ehrlich*, Breslau.

Gase, verdichtete und verflüssigte ✦ Dr. *E. B. Auerbach*, Berlin.

Gasfilter - Gasgeschwindigkeitsmesser ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Gasglühkörper ✦ Dipl.-Ing. Dr. *W. Bertelsmann* und Dr.-Ing. *F. Schuster*, Berlin.

Gasmanometer - Gasmesser - Gasreiniger - Gastrockner - Gaszentrifugen ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.

Gefrierschutzmittel ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Gelatine und Leim ✦ Dr.-Ing. Dr. phil. *J. Reitstötter*, Berlin.

Gerberei ✦ Prof. Dr. *J. Paessler*, Freiberg (Sachsen).

Gerbextrakte ✦ Dr. *L. Pollak,* Aussig (Elbe).
Gerbstoffe, künstliche ✦ Prof. Dr. *G. Grasser,* Sapporo (Japan).
Germanium ✦ Dr. *G. Cohn,* Berlin.
Geschwindigkeitsmesser ✦ Dr. *H. Rabe,* Berlin.
Getreide und seine Verarbeitung ✦ Prof. Dr. *M. P. Neumann,* Berlin.
Gifte, gewerbliche ✦ Dr. *G. Cohn,* Berlin.
Glas ✦ Prof. Dr. *R. Dietz,* Dresden.
Glucoside ✦ Dr. *G. Cohn,* Berlin.
Glühlampen ✦ Dr. *E. Lax* und Prof. Dr. *M. Pirani,* Berlin.
Glutaminsäure ✦ Dr. *G. Cohn,* Berlin.
Glycerin ✦ Dr. *P. Dangschat,* Berlin.
Wirtschaftliches ✦ Dr. *F. Schaub,* Berlin.
Glycerinacetate - Glycerinersatz - Glycerinphosphorsäure - Glykokoll - Glykol - Glykolsäure - Glyoxal - Glyoxylsäure ✦ Dr. *G. Cohn,* Berlin.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt,* Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn,* Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart,* Chemnitz, die Legierungen von Direktor Dr.-Ing. *E. H. Schulz,* Dortmund, verfaßt.

F

(Fortsetzung)

Färben von Blättern, Blumen, Faserstoffen, Federn, Fellen, Gräsern, Haaren, Holz, Leder, Papier, Pelzen, Steinnuß, Stroh s. Färberei (Bd. V, 3); von Metallen s. Metallfärbung; von Steinen s. den folgenden Artikel.

Färben von Steinen. An dieser Stelle soll das Färben von Natursteinen, wie Marmor, Alabaster, sowie das von Kunststeinen nach ihrer Fertigstellung behandelt werden, während das Färben der letzteren bei ihrer Fabrikation unter „Kunstmarmor" beschrieben wird. Das Färben von Marmor, schon den alten Griechen bekannt, bildete sich zuerst in Italien zu einem gewinnbringenden Industriezweig aus. Später fand es auch in anderen Ländern Verbreitung. Schließlich wurden auch andere natürliche und künstliche Steine dem gleichen Veredlungsprozeß unterworfen.

Marmor färbt man hauptsächlich, um störende Adern zu verdecken, aber auch um billigeren Sorten den Anschein von teureren zu geben, Kalkstein, Alabaster sowie Kunststeine ausschließlich, um edlere Steine, wie Marmor, Onyx, Malachit u. s. w., vorzutäuschen.

1. Färben von Marmor. Zwar gibt es jetzt Verfahren, welche eine Durchfärbung des ganzen Steines gestatten. Im allgemeinen verzichtet man aber darauf und begnügt sich damit, nur die oberflächliche Schicht mit Farbstoff zu tränken. In diesem Falle muß das Stück vollkommen fertiggestellt sein. Es kann nachträglich nur noch poliert werden.

Die Farbstofflösungen, Beizen genannt, welche man verwendet, sind meist mit Alkohol oder ätherischen, aber auch fetten Ölen hergestellte Tinkturen von Pflanzenfarbstoffen, ferner auch Lösungen von Metallsalzen. Sie werden kalt oder angewärmt mit Pinsel oder Schwamm aufgetragen oder aufgegossen. Kleinere Stücke taucht man in die Lösung ein. Stets muß der Marmor, um seine Poren zu erweitern, in geeigneter Weise angewärmt werden. In seltenen Fällen nimmt man das Erwärmen erst nach dem Auftragen der Beize vor, so bei Verwendung alkoholischer Gummigutt- oder Drachenblutlösung. Die wichtigste Marmorbeize ist die von M. Weber angegebene Lösung von neutralem Eisenchlorid in 85–90%igem Weingeist, mit der man eine mehr oder weniger intensive Gelbtönung erzielt. Die Stärke der Färbung hängt von der Konzentration der Lösung, von der Tiefe des Eindringens, vom Gefüge des Marmors und schließlich von der Temperatur der Erwärmung ab. Auch die Nuance fällt je nach der Art des Arbeitens etwas verschieden aus. Die alkoholische Eisenchloridlösung wird vom Calciumcarbonat nicht zersetzt. Sie dringt deshalb tiefer als eine wässerige Lösung in den Stein ein, u. zw. wird das färbende Salz von dem kalten Marmor in einer verhältnismäßig schwachen Oberschicht festgehalten, während es ihn in der Wärme leicht etwa 2 *mm* tief durchtränkt, wie man unschwer bei Beobachtung der Kanten ersehen kann. Behandelt man nunmehr den Marmor – nach dem Trocknen – mit Wasser, dann reagiert das Eisenchlorid mit ihm und scheidet in seinen Poren höchst fein verteiltes Eisenoxyd ab, wobei sich der Ton der Oberflächenfärbung deutlich ändert. Diese Zersetzung kann auch durch bloße Einwirkung

feuchter Luft herbeigeführt werden. An Politurfähigkeit und Härte büßt der Stein nichts ein.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitet die Ungleichmäßigkeit des Gefüges des Marmors dem Künstler. Auch der weißeste Stein enthält weichere und härtere Partien von mehr oder weniger großer Ausdehnung, die dem Auge nicht erkennbar sind, namentlich auch harte stenglige Absonderungen, die der Farbstofflösung gegenüber ein ganz verschiedenes physikalisches Verhalten zeigen. Diese Verschiedenheit tritt besonders hervor, wenn unter Beihilfe stärkerer Erwärmung eine dicke Schicht gefärbt werden soll, weniger, wenn eine geringe Intensität der Färbung in dünnerer Schicht bezweckt und schwächer erwärmt wird. Andererseits kann man auch durch sachgemäße Ausnutzung der Verschiedenheit des Gefüges gewisse Effekte erzielen.

Durch Zusatz von etwas Manganchlorür zur Eisenchloridlösung kann man den Farbton modifizieren. In diesem Falle empfiehlt es sich, den Gegenstand nach dem Trocknen erst mit Alkohol, dem einige Tropfen Ammoniak zugefügt sind, zu befeuchten, dann wieder zu trocknen und schließlich der Behandlung mit Wasser zu unterwerfen. Wahrscheinlich wird man andere alkoholische Metallsalzlösungen in gleicher Weise zum Färben von Marmor verwenden können. Vgl. *D. R. P.* 284 689, worin die Verwendung von alkoholischen Metallsalzlösungen, z. B. Kupferchlorid, bei Gegenwart von Glycerin und nachheriges Fixieren mit Kaliumferrocyanid beschrieben ist. Wässerige Lösungen zeigen eine sehr verschiedene Durchdringungskraft dem Marmor gegenüber. Eisenchlorürlösungen dringen z. B. äußerst schwierig ein, während Kaliumpermanganatlösung 12 *mm* dicke Platten in etwa 24^h fast ganz durchtränkt.

Gelbe Marmorbeize erhält man ferner durch Auflösen von Gummigutt oder Safran in Alkohol oder von Auripigment in Ammoniakwasser. Rot färbt man mit Drachenblut, feuerrot mit Orlean, scharlachrot mit Cochenille unter Zusatz von etwas Alaun, karmoisinrot mit Brasilienholz, dunkelrot mit Silbernitrat, alles in alkoholischer Lösung, purpur mit einer Mischung von 2 Tl. der scharlachroten und 1 Tl. der karmoisinroten Beize, hellbraun mit alkoholischer Catechulösung, blau mit heißer wässeriger Kupfervitriollösung (1:2), smaragdgrün mit einer Schmelze aus Grünspan und weißem Wachs, hellgrün mit einer Lösung von krystallisiertem Grünspan in 14 Tl. siedendem Alkohol.

In neuerer Zeit dürfte der Marmor fast ausschließlich durch Einlegen in die heiße Lösung von sauren Teerfarbstoffen, wie Säuregrün, Echtgelb S u. s. w., gefärbt werden.

2. Färben von Steinen im allgemeinen. Nachstehend noch einige Vorschriften, die nur teilweise noch Interesse haben.

Achat- und onyxähnliche Steine erhält man aus italienischem Alabaster, indem man ihn trocken erhitzt, in eine Lösung von Kaliumbichromat oder Alaun taucht, abkühlt, trocknet, schleift, wieder erhitzt und dann die Risse mit Farbe versieht, so daß er eine buntgefärbte Äderung erhält (Alb. Habild & Co., Berlin, *D. R. P.* 90098).

Marmorierung von Steinen (P. A. Moreau, Cognac, *D. R. P.* 82451). Die Gegenstände werden stellenweise mit Firnis abgedeckt und dann in verschiedene färbende Metallsalzlösungen eingetaucht. Man verwendet Eisen-, Kupfer- und Zinksulfatlösungen von 20–35° *Bé.* Je nach der Länge der Einwirkung, die ½–5′ dauert, und der Reihenfolge der Bäder erhält man Färbungen nach Art des Sienamarmors, graue und braune sowie gelbe, braune und schwärzliche Adern.

Aus Achat gewinnt man onyxähnliche Steine, wenn man ihn mit Salpetersäure behandelt, um Eisen und andere Verunreinigungen zu lösen, trocknet, brennt, mit verdünnter Natronlauge tränkt, wäscht, trocknet und wieder brennt. Die Gegenstände sind nunmehr rein weiß geworden, ihre Poren sind offen gelegt und nehmen oberflächlich jede beliebige Farbe an, während die tieferen Schichten blendend weiß bleiben (A. Dreher, Obertiefenbach, *D. R. P.* 12767).

Schließlich erzielt man eigenartige Farbmuster auf Marmor oder Kunststein, wenn man zwei sich nicht mischende Farblösungen gleichzeitig auf den porösen Stein bringt, so beispielsweise einerseits Lösungen in Wasser, Ammoniak, Glycerin oder Weingeist, andererseits in Öl, Terpentin, Petroleum, Äther, Chloroform u. s. w. Die Farbstofflösungen stoßen einander allenthalben ab und liefern deshalb scharf abgegrenzte, verschiedenartige Färbungen (E. E. Hippe, Kopenhagen, *D. R. P.* 138 462).

Literatur: M. Weber, Der Marmor. Friedr. Vogel, Leipzig – V. H. Soxhlet, Die Kunst des Färbens und Beizens von Marmor u. s. w. Wien und Leipzig 1899. *Ph. Eyer.*

Farbenechtheit s. Färberei (Bd. V, 3) und Malerfarben.

Farbenphotographie s. Photographie.

Färberei (Textilfärberei) hat die Aufgabe, tierische oder pflanzliche Gespinstfasern durch Behandeln mit gelösten Substanzen derart zu durchdringen, daß eine gleichmäßige dauerhafte Färbung der Faser erzeugt wird.

Historisches. Der Ursprung der Färberei muß in dem Bestreben gesucht werden, die durch die Natur gebotenen Farben und Farbenzusammenstellungen nachzuahmen und auf die Bekleidung zu übertragen. Daß die farbigen Naturprodukte auch als Färbereimittel dienten, war ja so naheliegend, daß es nicht wundern kann, daß zunächst farbige Blüten, später auch andere Pflanzenteile (Blätter, Früchte, Stengel, Wurzeln) als farbliefernde Körper zur Verwendung kamen. Der Zufall mag auch hier wie bei allen Erfindungen mitgespielt haben, und so sehen wir schon frühzeitig in China, Japan, Indien und Ägypten eine verhältnismäßig hoch entwickelte Färbereiindustrie, über deren Verfahren allerdings nur spärliche Ausführungen bis zu uns gelangt sind. Von den Griechen wissen wir fast nichts und über die Ausführung der Färberei im römischen Zeitalter nur das Wenige, was uns hauptsächlich von PLINIUS übermittelt wurde. Von färbenden Pflanzen bzw. Pflanzenteilen wurden unter anderem gebraucht: die Färberröte, die Alkanna, der Kermes für Rot, der Färbeginster für Gelb, der Waid für Blau, Eichenlaub für Grau und Schwarz und die grüne Nußschale für Braun. PLINIUS erwähnt auch weißen und schwarzen Alaun, und durch HERODOT wissen wir, daß auch die Beizenfärberei den Alten bereits bekannt war. Zur Veredlung gelangten im Abendlande zunächst die Leinfaser, die älteste Kulturfaser, und wohl fast gleichzeitig die Wolle, erst etwa im 2. Jahrhundert v. Chr. die Seide, welche aus China auf dem Landwege, später aber auch auf dem Seewege eingeführt wurde. Außerdem wurde aus Kos hauptsächlich die Bombykia eingeführt, d. i. eine Art wilder Seide, und es fand auch Seeseide (Byssus) eine erhebliche Verwendung. Auch die Baumwolle war den Römern bekannt; sie kam aus Kleinasien und wurde ihrer Seltenheit wegen hoch geschätzt. Zu Beginn unserer Zeitrechnung muß die Textilindustrie bereits eine ziemlich hohe Entwicklung erreicht haben; denn es wurden außer leinenen, wollenen und seidenen Geweben auch halbleinene Gewebe (Wolle und Leinen) sowie halbseidene Gewebe hergestellt und gefärbt, dann auch kostbare Brokate, die mit Metallfäden durchwirkt waren. Eine besondere Erwähnung verdient die Purpurfärberei, welche mit verschiedenen Muschelarten (Purpurschnecken: murex trunculus und purpura haemostona) durchgeführt wurde und eine richtige Küpenfärberei darstellt. Es ist wohl anzunehmen, daß der Ruf des antiken Purpurs, der bis auf unsere Zeit gedrungen ist, weniger seiner Schönheit zuzuschreiben ist – Purpur war ein rötliches Violett – als vielmehr seiner Kostbarkeit, welche durch die schwierige Ausführung bedingt war. So wird der Preis von 1 ℔ Purpurseide im 3. Jahrhundert n. Chr. auf etwa 4500 M., von 1 ℔ tyrischer Purpurwolle auf etwa 300 M. geschätzt. Es ist daher verständlich, daß der Gebrauch des Purpurs ursprünglich auf die Herrscher beschränkt war, später allerdings auch für hohe Staatsbeamte (purpurati) und in der christlichen Zeitrechnung für hohe geistliche Würdenträger verwendet wurde. Die Färberei war ursprünglich Regalrecht und ging im Laufe der Zeit verloren, da später andere Färbearten an ihre Stelle traten. Durch die Völkerwanderung wurden zahlreiche Erfahrungen der antiken Textilindustrie vernichtet; nur in Byzanz hatten sich die Künste erhalten und weiter entwickelt. Eine weitere Belebung erfolgte im 6. Jahrhundert unserer Zeitrechnung durch die Einführung der Seidenindustrie, die sich rasch zu hoher Blüte entwickelte und später von den Arabern weiter bis nach Spanien verbreitet wurde.

Eine besondere Rolle spielt in der Geschichte der Färberei Venedig, welches durch rege Handelsverbindungen mit Byzanz verbunden war und nach dem Rückgang und dem Zerfall dieses Weltreiches gewissermaßen die Zufluchtsstätte der Färbekunst und die Übergangsstelle bildete, über welche die Färberei nach Mittel- und Westeuropa gelangte. Venedig war damals der wichtigste Handelsort am Mittelländischen Meer und der bedeutendste Importhafen; es führte nicht nur die morgenländischen Erzeugnisse ein, sondern es entwickelte sich in Venetien auch eine erfolgreiche Textilindustrie. Wir verdanken auch einem Venetianer, GIOVANNI VENTURA ROSETTI, ein unter dem Namen Plictho (von splicazione = Erklärung) im Jahre 1548 veröffentlichtes Färbereibuch, welches historisch von der größten Wichtigkeit ist, da es den damaligen Stand der Färberei ausführlich schildert. Wie nachhaltig der Einfluß dieses Werkes war, ersieht man daraus, daß noch 1716 eine französische Übersetzung desselben (suite du teinturier parfait) erschien.

Zu den bereits früher angeführten Färbematerialien des Altertums sind hinzugekommen: Indigo und Brasilienholz (Rotholz), Wau, Galläpfel, Sumach, dann die vom Florentiner RUCCELLAI gegen das Jahr 1300 entdeckte Orseille. Vielfach wird die Wolle auf Alaunbeize gefärbt, und auch Eisen- und Kupferbeize (letztere für Grün) sind in Anwendung.

Tiefgreifend wurde das Färbegewerbe aber verändert, als nach der Entdeckung Amerikas die amerikanischen Farbwaren, insbesondere Cochenille und Blauholz, dann durch die Entdeckung des Seeweges nach Ostindien auch der Indigo nach Westeuropa gelangten. Die Einführung dieser neuen Farben begegnete übrigens ganz erheblichen Schwierigkeiten. Insbesondere wehrten sich die mächtigen Waidbauer mit allen Mitteln gegen die Einführung des Indigos, dessen Verbrauch vielfach mit Todesstrafe belegt wurde, bis schließlich auch hier trotz aller Verbote das Bessere siegte. Die Einfuhr dieser neuen Produkte erfolgte naturgemäß durch die Spanier und die Portugiesen, und damit verschwindet auch nach und nach die Bedeutung von Venedig. Hierdurch wird auch bedingt, daß nun in Westeuropa die Industrie mehr und mehr hervortritt; und so entwickelte sich in Holland und in dem benachbarten Flandern eine blühende Wollindustrie, welche für das Färben der Wolltuche fast eine Monopolstellung einnimmt. Besonders wichtig war hier die Erfindung des Cochenillescharlachs durch CORNELIUS DREBBEL (um 1530), welche sich rasch verbreitete und auch nach Frankreich gelangte (Gobelin). In diesem Lande, welches frühzeitig zur Einigkeit gelangte, blühte unter der kraftvollen Regierung LUDWIGS XIV. eine hochentwickelte Textilindustrie. Wir haben aus dieser Zeit ein für die Geschichte der Färberei höchst wichtiges Dokument zu verzeichnen, d. i. das von COLBERT ausgearbeitete Gesetz (1669), welches den Färbern, die damals bereits in Schön-,

Schlecht- und Seidenfärber eingeteilt wurden, genau vorschreibt, welche Farbstoffe zur Verwendung kommen sollen.

Schönfärber für echtfarbige Ware durften verwenden: Waid (Pastel), Sumach, Galläpfel, Krapp, Cochenille, Indigo, Kermes, Wau und Curcuma, während die Schlechtfärber auf die Verwendung von Blauholz, Rotholz, Gelbholz, Fisetholz, Orseille, Orléan, Lackmus und Safran angewiesen waren. Die Verordnungen COLBERTS waren wohl auch der Anlaß, daß eine Reihe von Gelehrten sich mit Problemen der Färberei und der Farben zu beschäftigen anfingen, und so ist im 18. Jahrhundert bereits eine erhebliche Literatur auf diesem Gebiete vorhanden (HELLOT, MAQUER, RÉAUMUR, DUFAY u. s. w.). Dann seien auch zwei wichtige Farben erwähnt, die aus dieser Zeit stammen, d. i. das gegen 1747 aus Griechenland eingeführte Türkischrot und das etwa zur gleichen Zeit von DIESBACH erfundene Berlinerblau, welche beide raschen Eingang in die Textilindustrie fanden. Die Rotfärberei verlangte große Mengen Krapp, so daß sich der Krappbau in Südfrankreich (Avignon) mächtig entwickelte, bis er 1870 durch Einführung des künstlichen Alizarins vollkommen verschwand.

Einen weiteren Markstein in der Geschichte der Färberei bildet dann die Ende des 18. Jahrhunderts und im Anfang des 19. Jahrhunderts sich mehr und mehr entwickelnde Baumwollindustrie, deren Gründung auf die 1776 stattgefundene Erfindung der Egreniermaschine durch WHITNEY zurückgeführt werden kann. Gleichzeitig entfalteten sich die mechanischen und chemischen Verfahren derart, daß hier nur die wichtigsten Daten, die gewissermaßen Marksteine dieser Entwicklung bilden, verzeichnet werden können. In mechanischer Hinsicht sind es die Erfindung der Dampfmaschine (1782), der Spinnmaschine (1774) sowie des mechanischen Webstuhles (JACQUARD); in chemischer Hinsicht: die Schwefelsäurefabrikation (1774), die Sodagewinnung nach LEBLANC (1793), die Bereitung des Chlorkalks durch TENNANT (1798). Von geringerer Bedeutung sind die Einführung der Chromverbindungen durch VAUQUELIN (1797), des Manganbisters durch HARTMANN (1815), des Catechubrauns durch KURRER (1815) sowie in den Dreißigerjahren die Erzeugung von Chromschwarz mit Blauholz. Will man die Strömung, die im Anfang des 19. Jahrhunderts herrschte, charakterisieren, so muß anerkannt werden, daß durch Zusammenwirken zahlreicher Umstände die damalige Färberei eine bereits hervorragende Stellung einnahm.

Ein vollständiger Wechsel trat in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ein durch die inzwischen erfolgte Entdeckung der künstlichen organischen Farbstoffe, welche innerhalb eines halben Jahrhunderts die meisten natürlichen und anorganischen Farben bis auf Blauholz vollkommen verdrängten und die Färbereiindustrie zu einer neuen Blütezeit brachten.

Über die Entwicklung der Industrie der künstlichen Farbstoffe s. Bd. V, 99.

Während im Anfang der Teerfarbstoffindustrie wohl hauptsächlich die Leichtigkeit der Anwendung und die Ausgiebigkeit der Farbstoffe die Hauptrolle spielten und die Echtheit weniger berücksichtigt wurde, ist neuerdings eine Richtung entstanden, welche bestrebt ist, auch echte Farben zu erzeugen. Zu erwähnen wäre die Wollechtfärberei mit Alizarinfarben, die durch die Herstellung zahlreicher echter Azofarben erweitert worden ist; für die Baumwollechtfärberei war von Bedeutung die Entdeckung und Herstellung der Entwicklungsfarben (1890), dann der Schwefelfarben (1900) und schließlich der Küpenfarben (1906). Diese neuesten Erzeugnisse haben für die Echtfärberei aller Fasern, insbesondere der Baumwolle und Wolle, große Bedeutung erlangt; sie sind charakteristisch für die neueren Echtheitsbestrebungen in der Farbenindustrie und in der Färberei. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß im allgemeinen die Kosten für echte Färbungen und echte Farbstoffe größer sind als für weniger echte, und es sind die Ziele der künftigen Farbstoffindustrie darin zu erblicken, die Preise der echten Farbstoffe zu vermindern und außerdem bei gleichbleibender Echtheit die Färbereiverfahren zu vereinfachen. Eine Verbilligung der Farbstoffe und eine Vereinfachung der Färbeart wird die Färbereiindustrie stets mit Freuden begrüßen. Durch die Einführung der künstlichen organischen Farbstoffe ist die Färberei von der Entwicklung der Teerfarbenindustrie abhängig geworden. Denn sie hat die Methoden der Färberei auf sämtlichen Faserarten vollkommen umgestaltet und wird sie in Zukunft noch weiter beinflussen.

Allgemeines über Färberei. Die Färberei bezweckt, die farblosen Gespinstfasern durch geeignete Behandlung mit Farbstofflösungen so zu verändern, daß sie für unser Auge farbig erscheinen. Es kann aber nur dann von einer eigentlichen Färberei die Rede sein, wenn die erzeugte farbige Faser, die erzielte Färbung, einer Reihe mechanischer und chemischer Einflüsse widersteht, der sie im Laufe ihrer weiteren Verarbeitung oder Nutzanwendung unterworfen sein wird. Mit dem Ausdruck der Färbung verbinden wir also stets den Begriff der Echtheit, d. h. es ist Voraussetzung, daß die gefärbte Faser verschiedenen Eingriffen Widerstand leiste; sie muß also echt sein gegen Wäsche, Bleiche, Chlor, Licht, Walke, Reibung, Wärme und weitere physikalische und chemische Agenzien. Im allgemeinen wird es keine Färbung geben, die alle Echtheiten aufweist, und dies ist technisch auch unnötig. In den meisten Fällen wird es genügen, wenn sie einigen Einflüssen widersteht. Welche von ihnen in Betracht kommen, wird hauptsächlich davon abhängen, für welchen Verwendungszweck die gefärbte Faser bestimmt ist, und es sollen diese Ansprüche später behandelt werden.

Bei der Begrenzung der Begriffe „gefärbter Körper“ und „Farbstoff“ besteht die Schwierigkeit darin, genau die Grenze zu ziehen, wann von einer Färbung die Rede sein kann, da natürlich auch hier, wie bei den meisten Erscheinungen, kein sprunghafter Übergang der Eigenschaften stattfindet, sondern zwischen den unbrauchbaren Anfärbungen und den technisch verwertbaren Färbungen alle

Zwischenstufen vorhanden sind. Ausschlaggebend ist wohl in allererster Linie die Waschechtheit, d. i. die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, weiter gegen schwach alkalische Mittel; erst in zweiter Linie kommen die Lichtechtheit, Chlorechtheit u. s. w. in Betracht, die man gewissermaßen als Echtheiten zweiten Grades bezeichnen könnte. Also die erste Bedingung ist, daß die Färbung dem Einfluß des Wassers und des Waschens widerstehe. Für viele Zwecke wird die so erreichte Echtheit allerdings nicht immer genügen; es wird noch nötig sein, daß sie je nach dem Verwendungszweck noch den Einflüssen der Belichtung, der Reibung, der Walke u. s. w. Widerstand leiste. Dieses Ziel läßt sich auf verschiedene Weise erreichen, u. zw. hängt diese nicht nur von der Faser, also von ihrem chemischen und physikalischen Verhalten ab, sondern es spielen auch die angewendeten Farbstoffe hierbei eine ebenso wichtige Rolle. Um das Wesen der Färberei und die sich hier abspielenden Vorgänge daher genauer zu erkennen, ist es vor allem nötig, sich zunächst über die verschiedenen Färbearten klar zu werden.

Geht man mit gut genetzter Wolle in ein kaltes Färbebad ein, welches etwa das 50fache Fasergewicht an Wasser aufweist und mit 2% (auf die Wolle berechnet) eines sauren Farbstoffs (Orange II, Ponceau u. s. w.) beschickt ist, und erhitzt unter fleißigem Rühren nach und nach bis zur Siedetemperatur, so wird der Farbstoff aus der Farbflotte trotz ihrer Verdünnung (etwa 0,04%) nach und nach auf die Faser aufziehen und diese immer tiefer und tiefer anfärben, während das Bad entsprechend der Farbstoffabnahme immer heller und heller wird. Erhöht wird das Anfärben durch entsprechende Zusätze zum Bade, insbesondere Natriumsulfat und verdünnte Schwefelsäure bzw. Natriumbisulfat, welche bewirken, daß in vielen Fällen eine vollkommene Erschöpfung des Färbebades eintreten kann; es geht also sämtlicher Farbstoff auf die Wollfaser über, und das Bad wird vollkommen wasserklar ausgezogen (Echtrot z. B.). Dies wird allerdings nicht in allen Fällen erreicht (Patentblau z. B.); es spielen in dieser Hinsicht die Konstitution des Farbstoffs sowie insbesondere seine Löslichkeit eine erhebliche Rolle. Ähnliches gilt auch von der erhaltenen Färbung; in gewissen Fällen wird es leicht sein, eine vollkommen gleichmäßige, egale, Färbung zu erhalten, während in anderen Fällen die Färbung schipprig, ungleichmäßig ist. Wir haben es im ersten Fall mit einem leicht egalisierenden, im zweiten Falle mit einem schwer egalisierenden Farbstoff zu tun.

Wesentlich anders verhält sich die Baumwollfaser, wenn wir sie mit einem sog. direktziehenden Farbstoff (Diamin-, Benzidin-, Chlorantin-, Dianilfarbstoff u. s. w.) färben. Hier wird es selbst bei Innehaltung eines kürzeren Flottenverhältnisses (etwa 1 : 30) und mit geeigneten Zusätzen, wie Kochsalz, Glaubersalz bzw. Alkalien, nicht gelingen, eine vollkommene Entfärbung des Bades zu bewirken; sondern es bleiben gewisse Mengen Farbstoff im Bade zurück, die umso größer sind, je dunkler die zu erzielende Färbung ist und je länger das Färbebad angesetzt wurde. Derselbe Farbstoff, der von der Baumwolle nicht vollständig erschöpft wird, kann durch Wolle, im essigsauren Bade gefärbt, vollkommen ausgezogen werden.

Ein weiterer Unterschied zwischen Baumwollfaser und Wollfaser bietet das Verhalten gegenüber basischen Farbstoffen. Die Wolle wird von solchen (Fuchsin, Methylviolett u. s. w.) in essigsaurem Bade leicht und rasch gefärbt, wobei ebenfalls das Färbebad weitgehend erschöpft wird, während die Baumwolle meist nur ganz schwach angefärbt wird und die erhaltenen Färbungen keinerlei Echtheit aufweisen. Wenn aber die Baumwolle vorher in eine Tanninlösung eingelegt war, wobei sie sich, wie durch die Eisenchloridreaktion leicht nachgewiesen werden kann, mit Gerbstoff belädt, so kann sie darauf mit basischen Farbstoffen gefärbt werden, die sie aus dem Färbebade ebenfalls vollkommen auszieht. Es gibt weiter Fälle, in denen der Farbstoff weder auf der pflanzlichen noch auf der tierischen Faser direkt brauchbare Färbungen ergibt. Dies ist z. B. der Fall bei gewissen Farbstoffen aus der Anthrachinonreihe, den Alizarinfarbstoffen. Alizarin selbst gibt auf Wolle höchstens eine gelbe, wertlose Färbung. Wird aber die Wollfaser vorher in passender Weise mit Metalloxyden, Chrom-, Tonerde-, Eisenoxydhydrat beladen, so erlangt sie die Eigenschaft, Alizarin anzuziehen, und je nach dem verwendeten Oxyde werden verschiedene Töne erhalten: Rot mit Tonerde, Puce mit Chrombeize, Violett mit Eisenoxyd u. s. w. Genau dasselbe Verhalten zeigt die Baumwollfaser, und die erhaltenen Färbungen entsprechen den auf Wolle erhaltenen, obgleich natürlich dem verschiedenen Charakter der beiden Faserarten entsprechend die Befestigung der Metalloxyde in wesentlich anderer Weise erfolgt.

Solche Farbstoffe, welche die Faser direkt anfärben, bezeichnet man wohl auch als substantive, diejenigen dagegen, die zur Fixierung einer Beize benötigen, als adjektive; doch hat diese Einteilung nichts Absolutes, da, wie eben gezeigt wurde, die basischen Farbstoffe für die tierische Faser substantiv, für die pflanzliche Faser dagegen adjektiv sind. Diese Bezeichnungen werden daher jetzt seltener gebraucht; dasselbe gilt von der Unterscheidung in monogenetische und polygenetische Farbstoffe, die fast vollständig außer Gebrauch gekommen ist.

Man kann auf der Faser aber auch gefärbte Körper befestigen, die in Wasser unlöslich sind, die daher im landläufigen Sinne nicht als Farbstoffe anzusprechen sind. Dies trifft bei den Küpenfarben zu, welche nur auf dem Umweg gefärbt werden können, daß man sie durch Reduktion in alkalilösliche Reduktionsprodukte überführt. In dieser alkalischen Lösung, der Küpe, wird die Färbung vorgenommen; die Faser belädt sich mit dem Reduktionsprodukt, welches dann durch Luftoxydation in den ursprünglichen Farbstoff zurückverwandelt wird. Das Färbeverfahren ist sowohl auf pflanzlicher wie auf tierischer Faser anwendbar; doch müssen bei letzterer infolge ihrer Alkaliempfindlichkeit besondere Vorsichtsmaßregeln innegehalten werden, um sie nicht zu schädigen.

Ähnlich gestaltet sich der Färbeprozeß mit Schwefelfarben, welche in Schwefelnatriumlösung gefärbt werden und hauptsächlich für die Pflanzenfaser Verwendung finden.

Eine eigentümliche Färbeart ist die Erzeugung der Farbe auf der Faser selbst; dieses Verfahren dient ganz besonders in der Baumwollfärberei. Man kann die Farben auf der Faser durch Oxydation, durch Kondensation, durch Kupplung, durch Doppelumsetzung oder durch andere zweckdienliche Verfahren erzeugen. Auf einer Oxydation beruht die Anwendung des Anilinschwarz,

bei der die Faser mit den zur Erzeugung der Farbe nötigen Materialien (Anilinsalz, Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger) getränkt und die Entwicklung meist durch erhöhte Temperatur bewirkt wird. Sehr wichtig ist die Erzeugung der Naphtholazofarben durch Kupplung auf der Faser. Diese wird mit der alkalischen Lösung eines Phenols – meist β-Naphthol oder Derivate – getränkt, getrocknet und hierauf durch eine passend hergestellte Diazolösung gezogen. Es kuppelt dann die Diazokomponente mit dem Phenol, und man erhält durch passende Auswahl die verschiedensten Färbungen, die vollkommen echt auf der Faser fixiert sind. Durch Doppelumsetzung wird auf der Baumwollfaser noch jetzt Chromgelb gefärbt, indem man die zu färbende Ware mit einem Bleisalz (Bleiacetat, Bleinitrat) tränkt, trocknet und hierauf durch ein Chromalkalibad passiert. Die nach den eben erwähnten Methoden dargestellten Färbungen haben mitunter den Übelstand, daß sie reibunecht sind, da der erzeugte Farbkörper nur oberflächlich auf der Faser niedergeschlagen ist, während eine reibechte Färbung eine vollkommene Durchdringung des Fasermaterials erfordert.

Endlich gibt es auch Fälle, in denen ganz unlösliche Farbstoffe rein mechanisch von der Faser angezogen werden; hierauf beruht z. B. die Anfärbung der Baumwolle durch Ultramarin beim Bläuen, das Gilben durch Ocker u. s. w., ferner die Acetatseidenfärberei.

Färbetheorien. Wie aus diesen wenigen Beispielen ersehen werden kann, ist der Färbevorgang keinesfalls einheitlich; er wechselt nicht nur mit der Farbstoffklasse, die zur Verwendung kommt, sondern ist auch in weitgehendem Maße von der Faserart abhängig, die gefärbt werden soll.

Man hat nun vielfach versucht, die sich beim Färben abspielenden Vorgänge von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten, ohne zu bedenken, daß die sich hier abspielenden Reaktionen höchst komplizierter und zum Teil noch unerforschter Natur sind. Von den Teerfarbstoffen, die technisch gebraucht werden, kann mit Ausnahme der Schwefelfarben, deren näherer Bau teilweise noch unerforscht ist, im allgemeinen gesagt werden, daß ihre Konstitution uns bekannt ist. Wir wissen dagegen verhältnismäßig wenig über den chemischen Bau der Gespinstfasern, und die bis jetzt aufgestellten Formeln können, wenn sie überhaupt anerkannt werden, nur als Annäherung dienen. Dies gilt insbesondere für die tierischen Fasern (Wolle), die morphologisch nicht notwendigerweise einheitlich sind und von denen es daher zweifelhaft bleibt, ob sie nicht aus mehreren Albuminoiden zusammengesetzt sind. Es kommt dann auch noch hinzu, daß beim Färbeprozeß die Proteide, wie aus den eingehenden Versuchen SUIDAS hervorgeht, eine partielle Hydrolyse erleiden, so daß neue Atomgruppen entstehen können, welche in der ursprünglichen Faser nicht vorhanden waren. Es muß daher wohl zugegeben werden, daß das Resultat der vielen Untersuchungen, die mit großer Mühe durchgeführt wurden, bis in letzter Zeit nicht befriedigte. Weiter muß betont werden, daß es im allgemeinen zweckmäßiger ist, den Farbstoff der Faserart anzupassen, als diese zu verändern, und in dieser Erkenntnis ist die Farbstoffindustrie bestrebt gewesen, neue Farbstoffklassen zu erzeugen, die besonders in der Einfachheit der Anwendung einen Fortschritt darstellen.

Beim Studieren der umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand[1] findet man z. B. die widersprechendsten Ansichten und es hält außerordentlich schwer, eine einigermaßen unparteiische Darstellung der vorliegenden Untersuchungen zu geben. Ihr Umfang nötigt uns übrigens auch dazu, nur die wichtigsten Resultate der neueren Forschungen hier zu verzeichnen.

Es lassen sich die vorliegenden Färbetheorien zweckmäßig in 3 Gruppen einteilen. Verschiedene Verfasser betrachten die Färbung als einen rein physikalischen oder mechanischen Vorgang; dann gibt es andere, welche Vertreter der chemischen Färbetheorie sind, nach denen also chemische Reaktionen die Färbevorgänge bedingen, und endlich gibt es eine dritte Gruppe, welche eine vermittelnde Stellung zwischen diesen beiden extremen Richtungen einnimmt.

Die Anfänge der chemischen Färbetheorie reichen bis zum Ende des 18. Jahrhunderts zurück. CHEVREUL betrachtete schon 1834 die Färbung als eine Art Salzbildung, und SCHÜTZENBERGER schloß sich dieser Ansicht an. Die erzeugte Färbung ist nach ihm ein neues chemisches Individuum, da ihr die Eigenschaften der einen Komponente, die Löslichkeit, fehlt. Er stellte schon gelegentlich seiner Arbeiten über die Natur der Wolle, die allerdings jetzt überholt sind, eine Konstitutionsformel für das Keratin auf, in der er die Gegenwart von Amino- und Carboxylgruppen annahm. Beim Färbevorgang sollten die basischen Farbstoffe von der Carboxylgruppe, die sauren Farbstoffe von den Aminogruppen festgehalten werden; das Färben stellt also eine verhältnismäßig einfache Lackbildung dar.

Die chemische Färbetheorie hat besonders in KNECHT einen eifrigen Vertreter gefunden, der seine Ansicht durch eine Reihe experimenteller Untersuchungen zu stützen versucht hat, insbesondere dadurch, daß beim Färben der Wolle mit einem basischen Farbstoff die gesamte Farbbase auf die Faser aufzieht, während die an die Base gebundene Säure quantitativ im Bad zurückbleibt[2].

Was das Färben mit sauren Farbstoffen anbelangt, so geht aus den neuesten Untersuchungen[3] wohl mit Sicherheit hervor, daß es sich um einen chemischen Vorgang handelt; denn von einer

[1] Für die neuere Literatur vgl. insbesondere: C. G. SCHWALBE, Neuere Färbetheorien. Stuttgart 1907; P. ZACHARIAS, Die Theorie der Färbevorgänge. Berlin 1908; L. PELET-JOLIVET, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910; GEBHARD, Einwirkung von Licht auf Färbungen. *Chem.-Ztg.* **37**, 601 ff. [1913]; SALVATERRA, *Monatsh. Chem.* **34**, 255 [1913].

[2] *B.* **37**, 3481 [1904]; *B.* **21**, 1556 [1888].

[3] KURT H. MEYER, *Melliands Textilber.* **6**, 737 [1925]; *Textilber.* **7**, 29, 605 [1926]. S. auch ELÖD, *Kolloidchem. Beih.* **19**, 320 [1925]; RUGGLI, *Helv. chim. Acta* **7**, 496 [1925]; O. KESTNER, Chemie der Eiweißkörper. Braunschweig 1925; DR. PAULI, Kolloidchemie der Eiweißkörper. Dresden 1920).

konstanten Menge Wolle bzw. Seide werden äquivalente Säuremengen gebunden. Dies gilt sowohl für einfache, anorganische oder organische Säuren, für farblose wie für die gefärbten Farbstoffsäuren. Die Wolle erweist sich also, allen Säuren gegenüber, ähnlich wie etwa lösliche Eiweißkörper, als eine schwache Base, die in Gelform vorhanden ist und durch ihr ganzes Volumen hindurch Säuren salzartig zu binden vermag.

Nebenbei sei bemerkt, daß das Äquivalentgewicht der Wolle sich zu 1200 errechnet (für Seide etwa 4200), da nur ein geringer Teil des in den tierischen Fasern enthaltenen *N* ($^1/_{13}$ bei Wolle; $^1/_{50}$ bei Seide) basische Eigenschaften besitzt und der größte Teil meist säureamidartig gebunden vorliegt. Etwa $^1/_3$ der basischen Gruppen der Wolle sind als primäre Amine vorhanden; doch unterliegen die gebildeten Salze einer teilweisen Hydrolyse infolge der geringen Basizität der Wolle, und bei Anwendung etwa äquivalenter Säuremengen folgt die Hydrolyse dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz. Tatsächlich verhält sich also die tierische Faser gegenüber Säuren, und insbesondere Farbstoffsäuren, wie eine Base. Sie bildet also Salze nach dem Schema: Base + Säure $\rightleftarrows$ Salz + Wasser, ganz ebenso wie gewisse Eiweißkörper, mit dem Unterschiede allerdings, daß sie sich wie ein gequollenes Gel verhält, das sich nicht in der ganzen ihm dargebotenen Flotte auflösen, aber dennoch durch sein ganzes Volumen hindurch reagieren kann.

Da die verschieden konstituierten basischen Gruppen der tierischen Faser nicht die gleiche Basizität besitzen, so stellt die Kurve der Säureaufnahme bei verschiedenen Konzentrationen die Summe der Hydrolysengleichgewichte aller basischen Gruppen nach dem Massenwirkungsgesetz dar und ist infolgedessen nicht einfach zu errechnen. Sie ist äußerlich den sog. Adsorptionsisothermen ähnlich, ohne daß sie allerdings mit Adsorption das Geringste zu tun hat.

Bezüglich der Färberei selbst ist hervorzuheben, daß beim praktischen Färben die angewandten Farbstoffmengen nur Bruchteile der Menge betragen, die von der tierischen Faser maximal aufgenommen werden könnten. Allerdings verbindet sich mit der Salzbildung auch ein Lösungsvorgang, da Wolle und Seide, wie gewisse Eiweißkörper, für viele Verbindungen, und insbesondere basische Farbstoffe, ein ganz erhebliches Lösungsvermögen besitzen.

Die Anhänger der mechanischen oder physikalischen Färbetheorien können in 2 Gruppen geteilt werden. Die einen betrachten den Farbstoff als auf der Oberfläche der Faser sich befindend (Adsorption oder Oberflächenanziehung)[1], während die anderen annehmen, daß er im Faserinnern gelöst sei (Absorption oder Lösungstheorie). Die erstere Ansicht hat schon frühzeitig in HELLOT (1786) einen Vertreter gefunden. Er meint, daß durch die Einwirkung der Hitze die Poren der Wolle geöffnet werden, wodurch die Farbstoffteilchen eindringen können; beim Abkühlen verringern sie sich wieder und halten daher den eingedrungenen Farbstoff zurück. Ein Nachweis für diese Ansicht läßt sich kaum erbringen; es bleibt daher nur die Oberflächenanziehung, die wohl unstreitig besteht, aber keinesfalls eine genügende Erklärung für den Färbevorgang bietet.

Von den Lösungstheoretikern sind in erster Linie O. N. WITT und v. GEORGIEVICS zu nennen. WITT betrachtet den gefärbten Körper als eine starre Lösung und den Färbeprozeß als einen Ausschüttelungsvorgang. Dazu meint GEORGIEVICS, daß der Vergleich schon deshalb nicht zutrifft, weil beim Ausschütteln einer in Wasser gelösten Substanz mit einem Lösungsmittel immer eine Verteilung zwischen beiden Lösungsmitteln stattfindet. Man kann aber bekanntlich die Farbbäder in gewissen Fällen quantitativ ausziehen; andererseits können die Färbungen durch Wasserbehandlung, auch wenn man die allergrößten Wassermengen verwendet, niemals mehr vollständig abgezogen werden. Der Färbevorgang stellt daher keinen reversiblen Vorgang dar. Dagegen ist es v. GEORGIEVICS in einzelnen Fällen (wie z. B. bei Färbungen von Pikrinsäure auf Seide und Wolle, von Indigocarmin auf Seide, von Patentblau A und Cyanin B auf Wolle u. s w.) gelungen, nachzuweisen, daß die Verteilung des Farbstoffs zwischen Faser und Flotte nach dem Verteilungssatz erfolgt und mathematisch durch die Beziehung:

$$\frac{\sqrt[x]{C\text{-Flotte}}}{C\text{-Faser}} = \text{konst.}$$

ausgedrückt werden kann, wenn *C*-Faser den von der Faser aufgenommenen Farbstoff und *C*-Flotte den im Bade verbleibenden Farbstoff bezeichnet. Hiermit wird die Analogie der Färbungen mit Lösungen einerseits und den bei Kolloiden beobachteten Adsorptionserscheinungen andererseits zum Ausdruck gebracht.

Für die Acetatseide ist der physikalische Vorgang der Färberei wohl sicher festgelegt, wenigstens für einfache, wenig lösliche, gefärbte Körper; es handelt sich um einen Lösungsvorgang, bei welchem die Verteilung zwischen Acetylcellulose und Wasser dem HENRYschen Gesetz gehorcht; der Teilungskoeffizient $\frac{C_{AC}}{C_{Fl}}$ ist konstant (KURT H. MEYER). Vgl. auch V. KARTASCHOFF, *Helv. chim. Acta* 8, 152 [1926]. Hierbei handelt es sich allerdings nicht um eine feste Lösung, sondern um eine Erscheinung, die den wirklichen Lösungen in Flüssigkeiten nahe verwandt ist; die feste Acetatseide verhält sich wie eine zähe Flüssigkeit, wie ein „Glasfluß".

Bei höher molekularen Derivaten, basischen Farbstoffen z. B., zeigt sich allerdings vorerst die Neigung, den Farbstoff an der Oberfläche zu fixieren; es bildet sich an der Grenzfläche Acetatseide-Wasser eine einfache Schicht von Farbstoffmolekülen, mit dem organischen Rest in die Seide, mit dem hydrophilen ins Wasser ragend; doch dringen schließlich, bei längerer Einwirkungsdauer, auch die basischen Farbstoffe in die Acetatseide ein.

Auch die Färbung der vegetabilischen Faserstoffe wird jetzt wohl allgemein als auf rein physikalischen Ursachen beruhend anerkannt; es handelt sich um Adsorptionsverbindungen zwischen Faser und Farbstoff. Hierbei sei auf die von NÄGELI schon vor langer Zeit aufgestellte Micellar-

[1] FREUNDLICH, *Ztschr. physikal. Chem.* 59, 284 [1907].

theorie hingewiesen, die sich für die Erklärung der Färbevorgänge der vegetabilischen Fasern als besonders fruchtbar gezeigt hat. Nach ihm besteht die organisierte Substanz aus Micellen; die Färbung kann nun erfolgen durch Einlagerung des Pigmentes in der Zellwand des Baumwollhaares (Intussuszeptionsfärbungen) oder durch Pigmentauflagerung (Appositionsfärbungen), oder es können beide Vorgänge sich gleichzeitig abspielen. So dürfte die Bildung von Bleichromat auf der Faser eine typische Appositionsfärbung sein, wohl auch diejenige von Indigo, da er sich durch Lösungsmittel (Eisessig, Phenol, Anilin) quantitativ abziehen läßt. Die Teilchengröße der Micellen der meist kolloiden Farbstoffe von hohem Molekulargewicht sind für das Eindringen in die Faser von Bedeutung: so kann die Flachs- und Leinenfaser keine so großen Farbstoffteilchen aufnehmen wie die Baumwolle. Bei Mischfärbungen wird man daher je nach der Teilchengröße auf den verschiedenen Fasern verschiedene Töne beobachten können. Dieser Umstand ist bei Herstellung von Färbungen mit Farbstoffgemischen ebenfalls zu berücksichtigen, da der verschiedene Dispersionsgrad der Farbstoffe eine verschiedene Aufnahmefähigkeit bedingt. Des weitern sei beigefügt, daß die gut egalisierende Färbungen erzeugenden Farben einen weit höheren Dispersionsgrad aufweisen, als die weniger dispersen schwer egalisierenden Farbstoffe.

Zur Erzielung des optimalen Farbeffektes gehört bei substantiven Färbungen ein ganz bestimmter Dispersitätsgrad des Farbstoffes; der Zusatz von Elektrolyten soll eben bewirken, daß die Farbstoffteilchen durch Fortnahme ihrer negativen Ladung, aber ohne Ausflockung, für die Aufnahme durch die Faser in einen günstigen Zustand versetzt werden (HALLER). Gewisse Farbstoffe zeigen übrigens öfters zwei disperse Phasen in Lösung: eine niedere Dispersität und eine höhere Dispersität; die erste geht in die zweite beim Erhitzen über, und so erklärt sich die Veränderung des Farbtones beim Erhitzen bzw. beim Bügeln bei den sog. bügelunechten Farbstoffen (HALLER, *Kolloid-Ztschr.* 27, 188).

Auch die Küpenfärbung ist nach den Untersuchungen von K. BRASS und G. TORINUS (*Kolloid-Ztschr.* 45, 256 [1928]) ein rein physikalischer Vorgang: die Cellulosefaser entzieht die Leukoverbindungen aus der Küpe, und die Gleichgewichte gehorchen dem HENRYschen Gesetz. Der Teilungskoeffizient hängt von der Faserart und dem Farbstoffe ab; er ist z. B. für Baumwolle: 29 für Indigo, 227 für Indanthrenblau und 303 für Flavanthrengelb in der Hydrosulfitküpe. Es scheint, daß der Teilungskoeffizient von der chemischen Konstitution des Farbstoffes abhängt, nicht aber von seinem Dispersitätsgrad; die hochkondensierten Ringsysteme haben die höchsten Teilkoeffizienten und ergeben auch die echtesten Färbungen.

Die Färbung durch einen Küpenfarbstoff wird also durch eine Lösungsverteilung des Leukofarbstoffes in der Cellulose eingeleitet; ob allerdings im weiteren Verlauf des Färbevorganges eine chemische Bindung zwischen Cellulose und Leukofarbstoff eintritt, bleibt unentschieden. Über den Zustand des durch Oxydation gebildeten Küpenfarbstoffes auf der Faser wurde schon vorhin gesprochen (Appositionsfärbung).

Zu den rein physikalischen Erklärungsversuchen der Färbevorgänge muß allerdings bemerkt werden, daß sie wohl die Aufnahme des Farbstoffs durch die Faser, nicht aber seine Bindung mit ihr erklären. Trotzdem einerseits die gefärbte Faser vielfach die Eigentümlichkeiten des Farbstoffs sowie seine Reaktionen aufweist, als ob der Farbstoff bloß wie in der Lackfabrikation auf einem geeigneten Substrat niedergeschlagen worden wäre, so ist doch andererseits nicht zu verkennen, daß eine Färbung nur dann zustande kommt, wenn sich zwischen Faser und Farbstoff Vorgänge abspielen, die ein Unlöslichwerden des Farbstoffs bedingen. Was die Natur dieser Vorgänge anbetrifft, so gehen die Ansichten darüber noch sehr auseinander. Es dürfte aber für die Verfechter der neueren Theorien, die eine vermittelnde Stellung zwischen der chemischen und der physikalischen Theorie annehmen, als erwiesen gelten, daß sie keineswegs einheitlicher Natur sind. Ein rein chemischer Vorgang dürfte bloß die Lackbildung bei der Beizenfärbung sowie der Oxydationsvorgang beim Färben von Küpenfarben sein; bei diesen ist der Unterschied zwischen Farbstoff (d. h. der im Färbebad enthaltenen Substanz) und dem gefärbten Produkt besonders auffallend. (Über Farblacke vgl. TSCHUGAEFF, *B.* 38, 2520 [1905]; A. WERNER, *B.* 41, 1062 [1908]; P. PFEIFFER, *B.* 44, 2653 [1911]; E. GRANDMOUGIN, *Chem.-Ztg.* **1910**, 990; O. DIMROTH, *A.* 445, 123 [1925]; E. ROSENHAUER, *Chem.-Ztg.* 52, 509 [1928] u. a. m.).

Aus der knappen Darstellung wird sich immerhin ergeben haben, daß die Färbevorgänge zu den verwickeltsten Prozessen gehören, die wir kennen, bei denen sowohl physikalische wie chemische Kräfte in wechselndem Verhältnis tätig sind. Das erzielte Ergebnis ist die Resultante aus zahlreichen Kräften, und da wir diese sowohl in ihrer Natur wie in ihrer Stärke nur ungenügend kennen, wird es verständlich, daß es kaum möglich ist, eine vollkommen befriedigende Erklärung der Färbevorgänge zu liefern. Gerade wie bei den Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe gefärbter Körper hat es sich auch hier gezeigt, daß die vereinfachten Beziehungen, die wir Naturvorgängen gerne zugrunde legen, in vielen Fällen eben nicht zutreffen.

Die chemischen Hilfsmittel der Färberei.

Wasser. Das Wasser spielt in der Färberei eine außerordentlich wichtige Rolle, da mit wenigen Ausnahmen alle Färbungen in wässerigem Medium ausgeführt werden. Es ist daher die Reinheit des Wassers von grundlegender Bedeutung, und diejenigen Färbereizentren, welche über ein reines Wasser verfügen, besitzen daher vor den übrigen

einen wichtigen Vorsprung. Das ideale Wasser wäre für die Färberei destilliertes Wasser, das aber zu teuer zu stehen käme; soweit angängig, wird Regenwasser oder Kondensationswasser verwendet, insbesondere zum Lösen der Farbstoffe. Wo reines Naturwasser nicht zur Verfügung steht, ist oftmals eine chemische Reinigung geboten, insbesondere in den Seidenfärbereien, welche viel Seife gebrauchen, da durch Ausfällung der Kalkseifen erheblicher Seifenverlust eintritt und durch Niederschlag derselben auf der Faser schwere Übelstände entstehen können.

Über die zur Weichmachung des Wassers und zur Entfernung des Eisens üblichen Methoden s. Wasser.

Vielfach kann übrigens von einer chemischen Reinigung des Wassers in Apparaten abgesehen werden, indem man durch geeignete Zusätze zu den Färbebädern für die Unschädlichmachung der Härtebildner oder deren Ausfällung sorgt. So dienen als Zugaben: Schwefelsäure in der sauren Wollfärberei; oxalsaures Ammonium bei gewissen Säurealizarinfarben, Essigsäure für basische Farben und Alizarinfarben; weiter Soda bzw. Natronlauge beim Färben von Küpenfarben, direkten Farben u. s. w.

Eine weitere Frage, die hier allerdings nur gestreift werden kann, ist die Frage der Abwässer (s. auch Bd. I, 45), die in Färbereianlagen ebenfalls von großer Wichtigkeit werden kann, da es nicht immer angängig ist, die stark gefärbten und mit schädlichen oder ätzenden Substanzen beladenen Abwässer in die Flußläufe zu leiten. Möglich ist dies meistens nur, wenn die Textilfabrik an größere Flußläufe angrenzt, wo durch starke Verdünnung eine genügende Unschädlichmachung bewirkt wird. In anderen Fällen wird man wohl genötigt sein, eine entsprechende Abwässerreinigung vorzunehmen, die sich hauptsächlich nach chemischen Prinzipien richten wird. Man wird im allgemeinen bestrebt sein, saure Wasser durch alkalische möglichst zu neutralisieren, dann die gelösten Körper durch entsprechende billige Zusätze unlöslich zu machen und den Schlamm durch Absetzen in Klärbassins abzutrennen. Die Fällungsmittel müssen auch hier qualitativ und quantitativ den zu fällenden Körpern entsprechend bemessen werden; als solche finden Verwendung z. B. Aluminiumsulfat, Ferrosulfat in Verbindung mit Ätzkalk, Kreide u. s. w. Öfters ist die Filtration der Niederschläge durch eine Kiesschicht, durch Koks u. s. w. zur Unterstützung der Klärung empfehlenswert, hauptsächlich dann, wenn die Absetzbehälter aus lokalen Gründen nicht genügend groß gemacht werden können. Allgemeine Angaben lassen sich auf diesem Gebiet nur schwer machen; es muß die Abwässerreinigung hauptsächlich unter Berücksichtigung der örtlichen Bedingungen durchgeführt werden. Biologische Reinigungsverfahren sind für die Färbereiabwässer nur von untergeordneter Bedeutung.

Chemikalien. Die verschiedenen Chemikalien, die in der Textilfärberei Verwendung finden, sind vor allem Alkalien, Säuren und Salze.

Gewisse Salze finden als Zusätze zu den Färbebädern Verwendung: Kochsalz und Glaubersalz in der Woll- und Baumwollfärberei; Rhodanammonium als Zusatz in blanken Kupferkesseln, um die Einwirkung des Metalls zu beheben; Calciumsalze in der Beizenfärberei u. s. w.

Die wichtigsten in der Färberei gebrauchten anorganischen und organischen Verbindungen dürften durch folgende Zusammenstellung gegeben sein, welche natürlich einen Anspruch auf Vollständigkeit nicht machen kann, umsoweniger als die Anzahl der verwendeten Chemikalien durch Einführung neuer Färbeverfahren stets zunimmt.

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure, Glykolsäure, Citronensäure, schweflige Säure, Schwefel;

Ätznatron, Soda, Krystallsoda, Natriumbicarbonat, Borax, Wasserglas, Natriumphosphat, Natriumstannat, Glaubersalz, Natriumbisulfat (Weinsteinpräparat), Natriumbisulfit fest und flüssig, Natriumhydrosulfit (Formaldehydsulfoxylat), Natriumhyposulfit (Antichlor), Schwefelnatrium, Natriumnitrit, Natriumchlorat, Natriumbichromat, Natriumsuperoxyd, Natriumperborat, Natriumacetat, Natriumhypochlorit;

Kaliumbitartrat (Weinstein), Pottasche, Kaliumpermanganat, Ferro- und Ferricyankalium, doppeltmilchsaures Kalium (Lactolin);

Ammoniak, Salmiak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat, Ammoniumrhodanat, Ammoniumacetat;

Ätzkalk, Kreide, Calciumacetat, Calciumnitrat, Chlorkalk;

Bariumsuperoxyd, Bariumchlorid;

Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumacetat;

Alaun, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Natriumaluminat, verschiedene Aluminiumbeizen;

Chromalaun, Natriumbichromat, Kaliumbichromat, verschiedene Chrombeizen;

Eisenvitriol, Ferrichlorid, Ferro- und Ferricyansalze, verschiedene Eisenbeizen;

Zinkstaub, Zinkweiß, Zinkvitriol, Zinkchlorid, Zinkhydrosulfit (Decrolin);

Kupfervitriol, Salzburger Vitriol (Eisenvitriol + Kupfervitriol), Bleiacetat, Bleinitrat, Zinnsalz, Zinnchlorid, Pinksalz; Brechweinstein, Antimonoxalat, Antimonin, Antimonsalz, Doppelantimonfluorid und weitere Antimonsalze; Vanadiumsalze; Walkerde; China-Clay;

Alkohol, Acetin, Formaldehyd, Benzol, Benzin, Anilin, Naphthylamin, Naphthol, Phenol, Glycerin, p-Nitranilin, Resorcin, Traubenzucker, Tannin sowie Gerbstoffe, Diastafor, Zucker, Olivenöl, Ölpräparate und Seifen.

Beizen. Eine besondere Besprechung verdienen die wichtigen Beizen, da sie vielfach keine eigentlichen chemischen Individuen darstellen und sehr oft nach eigenen Rezepten in den Färbereien selbst hergestellt werden.

Bei der Beizung ist wohl zu berücksichtigen, daß sich die Fasern verschiedener Herkunft verschieden verhalten und daher verschiedene Beizmethoden für Baumwolle, Wolle und Seide in Betracht kommen. Durch die Beizung bezweckt man, das Metalloxyd als Hydrat oder als basisches Salz, ev. auch als Phosphat, Arseniat, Oleat u. s. w., stets aber in unlöslicher Form auf der Faser niederzuschlagen, so daß es gewissermaßen als primäre Anfärbung der Faser gelten kann. Ist die Beize selbst farblos, so bleibt die Faser ungefärbt, während sie bei gefärbten Metalloxyden (Chrom, Eisen, Kupfer) eine entsprechende Färbung annimmt.

Infolge des schwachen chemischen Charakters der Cellulose ist diese in Form von Baumwolle, Flachs u. s. w. nicht befähigt, neutrale Salzlösungen zu dissoziieren. Um also ein Metalloxydhydrat auf der Faser niederzuschlagen, muß man das Oxyd an eine schwache Säure (vornehmlich Essigsäure und schweflige Säure) binden und durch Steigerung der Temperatur eine Dissoziation des Salzes bewirken, wobei die Säure entweicht und das Metalloxyd als basisches Salz zurückbleibt, dessen Befestigung man durch eine alkalische Passage (Kreide, Phosphat, Silicat u. s. w.) vervollständigt. Man kann aber auch die mit der Oxydlösung getränkte Faser nach dem Trocknen durch ein zweites Bad passieren, in welchem durch Doppelumsetzung der Niederschlag einer unlöslichen Verbindung auf der Faser erzeugt wird. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß sich die Niederschlagsform für die Färberei eignen muß; weiterhin sei noch erwähnt, daß nur Hydratformen sich anfärben. Durch Entwässerung bei höherer Temperatur werden die Beizen unwirksam gemacht. Die Art der Niederschlagung auf der Faser spielt für das färberische Ergebnis eine wichtige Rolle und muß der nachfolgenden Färbung entsprechend ausgewählt werden; daher sind für dasselbe Metall auch bei gleichbleibender Faserart verschiedene Beizmethoden in Gebrauch. Endlich kann man nicht nur ein, sondern mehrere Metalloxyde (2 und sogar 3) gleichzeitig niederschlagen (z. B. Eisenoxyd und Tonerde).

Die Wolle besitzt einen bedeutend stärker ausgeprägten chemischen Charakter als die Cellulose der Pflanzenfasern; daher ist es in vielen Fällen möglich, den Niederschlag des Metalloxydhydrats bzw. eines basischen Salzes durch Sieden der Wolle in der Metallsalzlösung in verhältnismäßig einfacher Weise zu erreichen. Erleichtert wird allerdings die Dissoziation durch Zusatz von Weinstein, wodurch wahrscheinlich das Tartrat entsteht, welches sein Oxyd leicht an die Faser abgibt. In der Wollfärberei spielt daher der Weinstein eine wichtige Rolle. An seine Stelle können auch Oxalsäure, dann Schwefelsäure und Weinsteinersatz (Natriumbisulfat) treten. Bei der Chrombeizung der Wolle dient Weinstein als Reduktionsmittel; er bewirkt eine Reduktion des Bichromats auf der Faser und kann auch durch Ameisensäure, Milchsäure u. s. w. ersetzt werden.

Auch die Seide kann mit Metalloxyden bzw. Salzen beladen werden, die sowohl beim Beschweren wie in der Schwarzfärberei eine wichtige Rolle spielen; sie sollen am besten in Verbindung mit diesen Operationen zur Besprechung gelangen.

Außer den Metallbeizen, von denen vorstehend die Rede war, können noch andere Verbindungen als Beizen Verwendung finden; es sind dies die Gerbstoffe, welche vornehmlich für die Baumwolle und die Seide gebraucht werden, dann die Ölbeizen, deren Anwendungsgebiet vor allem die Baumwollfärberei darstellt.

Metallbeizen. Unter ihnen dürften die Chrombeizen ihrer Bedeutung nach z. Z. die wichtigsten Beizen darstellen. In Betracht kommen sowohl die Derivate des Chromsesquioxyds, Cr_2O_3, wie die Salze der Chromsäure, CrO_3.

Chrombeizen. Die Salze der Chromsäure, insbesondere Kaliumbichromat und meistens das leichter lösliche und billigere Natriumbichromat, finden hauptsächlich für das Beizen der Wolle Verwendung, in Verbindung mit Schwefelsäure oder mit reduzierend wirkenden organischen Säuren oder deren Salzen: Weinstein, Oxalsäure, Milchsäure, Ameisensäure (mitunter auch schweflige Säure). Vielfach dient das Bichromat auch zur Entwicklung (Nachchromierung) saurer Färbungen.

Für die Darstellung der Chromsesquioxydbeizen benutzt man als Ausgangsmaterial entweder die schon genannten Bichromate, die man in entsprechender Weise reduziert, oder Chromalaun. Aus diesem stellt man durch Fällen mit Soda Chromhydroxyd her, welches durch Lösen in Essigsäure Chromacetat, durch Lösen in schwefliger Säure Chrombisulfit liefert. Diese Präparate sind die wichtigsten Chrombeizen für Baumwolle; insbesondere dient das Chrombisulfit in der Stückfärberei. Durch Auflösen in Salzsäure kann man weiter Chromchlorid erzeugen, welches als solches oder als basisches Salz, $CrCl(OH)_2$, in der Baumwollgarnfärberei dient. Eine wichtige Wollbeize ist dann Chromfluorid, deren Befestigung meist durch Ansieden mit Oxalsäure erfolgt; sie besitzt nur geringe Bedeutung für die Baumwollfärberei.

Tonerdebeizen. Sie dienen entweder allein für Rot und Rosa, vielfach aber auch mit Eisenbeize für dunkle Töne: Bordeaux, Granat, Braun u. s. w. Sie werden selten in Verbindung mit Chrombeizen gebraucht.

Eisenbeizen. Die Eisenbeizen leiten sich entweder vom Eisenoxydul, FeO, oder Eisenoxyd, Fe_2O_3, ab. Zu den Eisenoxydulbeizen gehören vor allem Eisenvitriol, dann holzessigsaures Eisen, welches durch Auflösen von Eisen in Holzessigsäure hergestellt wird und in verschiedener Konzentration (meist aber 14° *Bé*) käuflich ist. Das schwefligsaure Eisen, welches einige Zeit im Handel war, hat sich infolge der leichten Oxydierbarkeit nicht bewährt.

Von den Ferrioxydbeizen ist vor allem wichtig die Rostbeize (Rouille), ein basisch schwefelsaures Eisen, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Eisenvitriol erhalten wird und daher auch als salpetersaures Eisen bezeichnet wird. Meist findet man sie im Handel als dunkelbraune Flüssigkeit von 45° *Bé*. Geringere Verwendung finden Eisennitratbeizen, dann alkalische Eisenbeizen zum Chamoisieren.

Andere Metallbeizen. Von den Zinnbeizen ist zu erwähnen das Zinnsalz, $SnCl_2 + 2H_2O$, die wichtigste Zinnoxydulbeize; man braucht es namentlich in der Wollfärberei, dann aber auch in der Seidenfärberei. Das Stannichlorid, $SnCl_4$, ist wichtig zum Beschweren der Seide, auf der es durch Wasser hydrolysiert und dann an Phosphorsäure und Kieselsäure gebunden wird. Das dem Chlorid entsprechende Zinnhydroxyd findet in der Türkischrotfärberei Verwendung. Das Natriumstannat, auch Präpariersalz genannt, dient zum Präparieren verschiedener Gewebe mit Zinnoxydhydrat.

Von den Kupferbeizen ist Kupfervitriol die wichtigste Verbindung. Er dient in der Anilinschwarzfärberei, dann zum Beizen der Wolle für Blauholzschwarz. Für letzteren Zweck benutzt man wohl auch Salzburger Vitriol, einen Kupfereisenvitriol.

Weiter finden dann noch Verwendung: Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Cadmiumsulfat. Nickelsulfat, Mangansulfat, dann Vanadiumverbindungen und selten Titan- oder Cersalze.

Eine besondere Erwähnung verdienen die Antimonsalze (s. Bd. I, 540), welche zur Fixierung von Tannin und Gerbstoffen eine wichtige Rolle spielen. Früher wurde hierzu meist Brechweinstein (mit 43% Sb_2O_3) gebraucht, der aber vielfach durch billigere Produkte ersetzt worden ist. Von diesen sind zu erwähnen: Antimonkaliumoxalat (mit 25% Sb_2O_3), Antimonsalz (mit 47% Sb_2O_3), Doppelantimonfluorid (mit 66% Sb_2O_3) und insbesondere Antimonin oder milchsaures Antimon, welches nur etwa 15% Sb_2O_3 enthält, aber dieselbe Wirkung wie Brechweinstein aufweist, da es sein ganzes Antimonoxyd abgibt, was bei ersterem Salz nicht der Fall ist.

Dann wären noch von Bleisalzen Bleizucker und Bleinitrat zu erwähnen, die einerseits zur Beizenerzeugung durch Doppelumsetzung eine nur noch beschränkte Rolle spielen, andererseits aber auch als eigentliche Beize zum Färben in Chromgelb und Chromorange dienen, dann, allerdings selten, auch zum Fixieren für Eosinfarbstoffe gebraucht werden.

An Versuchen, weitere Metalloxyde in die Färbereitechnik einzuführen, hat es nicht gefehlt. Es muß aber bemerkt werden, daß, wenn auch einzelne von ihnen für gewisse Lacke Interesse bieten könnten (Beryllium, Uran, Zirkon u. s. w.), die Preise dieser Metalle meist zu hoch sind und weiterhin die ausgesprochene Richtung besteht, die Beizfärbungen, weil umständlich, durch direkte Färbungen zu ersetzen. Durch Herstellung geeigneter Farbstoffe (z. B. Küpenfarbstoffe) ist dieses Ziel auch erreichbar, und es sind daher die Aussichten, andere Beizen als die genannten in die Färberei einzuführen, als recht gering zu bezeichnen.

Ölbeizen. Eine wichtige Rolle spielen, vornehmlich in der Baumwollfärberei, verschiedene Ölpräparate, welche entweder als Beizen verwendet werden, so in der Alizarinrotfärberei, dann zum Fixieren basischer Farbstoffe, oder als Netzöle zum besseren Durchdringen der Fasern beim Netzen und Färben gebraucht werden, oder endlich zum Appretieren und Geschmeidigmachen dienen.

Einige von ihnen, wie Monopolseife, Universalöl, Avirol, Solapolöl F (Gezetol F) u. s. w., haben vor Türkischrotöl den Vorteil geringerer Kalkempfindlichkeit; auch werden sie durch die in der Färberei üblichen Säuremengen nicht zersetzt. Sie dienen daher vielfach (2–3% vom Gewicht der Ware) als Zusatz bei der Färberei mit Säure- und Chromfarben.

Über Herstellung s. unter Druckerei, Bd. III, 747, und Textilöle.

Wichtig sind dann weiter die Seifen (s. d.), welche zwar nicht direkt zu den Beizen gehören, aber für Läuterungszwecke, zum Reinigen und Avivieren der Färbungen, dann zum Wasserdichtmachen u. s. w. eine ausgedehnte Verwendung finden.

Vielfach kauft der Färber die fertigen Seifen; in anderen Fällen stellt er sie selbst dar, wozu sich besonders das bei der Kerzenfabrikation abfallende Olein eignet. Durch Auflösen mit Kalilauge stellt er sich eine Kaliseife, die besonders in der Wollwäscherei dient, mit Natronlauge dagegen eine billige Natronseife her. Da bei allen Öl- und Fettpräparaten das Fett den wertvollen Bestandteil darstellt, so ist es stets empfehlenswert, den Fettgehalt durch Analyse festzustellen. Bei animalischen Fasern ist auch der Alkaligehalt wichtig, da freies Alkali schädlich wirkt.

Netzmittel. Die Seifen und Textilöle besitzen nicht nur ein erhebliches Netzvermögen, sondern auch ein großes Emulgiervermögen, so daß organische Lösungsmittel, Kohlenwasserstoffe, Tetrachlorkohlenstoff (*D. R. P.* 169 930), Trichloräthylen, Cyclohexanol (*D. R. P.* 365 160), Tetralin u. s. w. emulgiert werden können. Die in dieser Weise als Tetrapol, Hexoran, Cycloran, Pertenpol, Coloran, Hydraphthal, Hydroexamin S, Solventol, Verapol u. dgl. m. erhaltenen Präparate finden als Netz- und Entfettungsmittel, insbesondere in der Wäscherei, vor dem Färben namhafte Verwendung.

Neuerdings werden besondere Derivate, die zum Teil alkylnaphthalinsulfosaure Salze sind, als Netzmittel eigens hergestellt, so insbesondere Nekal A, BX (*I. G.*), welche sich besonders für die Apparaturfärberei und die Küpenfärberei eignen (1–2 *g* pro 1 *l*), Sapamin (*Ciba*), Leonil S, das sich als Zusatz zu Carbonisierbädern als besonders geeignet erwiesen hat. Durch die bessere Netzung der Ware werden verschiedene Übelstände beim Carbonisieren, insbesondere Carbonisierfalten u. dgl. vermieden. Die Nekale dienen hauptsächlich für pflanzliche Fasern, während Leonile für Wolle und Halbwolle Verwendung finden. In der Wollschmelzerei findet mitunter Stearinanilid als Emulgierungsmittel Verwendung; für die Färberei selbst ist Tetracarnit (*D. R. P.* 393 781, *Sandoz*), welches aus Pyridinbasen besteht, ebenfalls gebräuchlich.

Außerdem sind zahlreiche Netzmittel im Handel, wie Laventin (*I. G.*), Oranit (MILCH), Neopermin (POTT), Flerhenol (FLESCH), Diffusil (BÖHME) u. s. w., welche als Zusatz zu Schlichten- und Appreturmittel, in Carbonisier-, Mercerisier- und Bleichbädern, für Naphtholbeizbäder u. dgl. m. empfohlen werden. Die Wahl dieser Präparate erfolgt meist nach persönlichen Erfahrungen, da eine Bestimmung des Wertes der Netzmittel nach verschiedenen Gesichtspunkten geschehen kann. Die Wirkung dieser Körper beruht auf ihrer Fähigkeit, die Oberflächenspannung zu

vermindern und die Capillarwirkung zu erhöhen, was sie als Netz- und Durchdringungsmittel besonders geeignet macht; ihre Bewertung erfolgt zweckmäßig nach der von HERBIG angegebenen Methode.

Hier sei auch Protektol erwähnt, als Nebenprodukt aus Sulfitcelluloselauge erhalten (vgl. auch *D. R. P.* 437 836); das Präparat wirkt egalisierungsbefördernd beim Färben, schützt die tierische Faser gegen die schädigende Wirkung der Chromsäure beim Beizen und insbesondere gegen alkalische Bäder (Färben von Halbwolle mit Schwefelfarben; vgl. auch *Chem.-Ztg.* Fortschrittsberichte **1928**, 116).

Gerbstoffe (s. d. unter Gerberei) sind wichtige Baumwollbeizen und dienen zur Befestigung der basischen Farbstoffe, nachdem sie selbst durch Niederschlagung mittels Antimonoxyds unlöslich gemacht worden sind.

Das reine Tannin kommt in verschiedener Form als Nadeltannin, Äthertannin, Schaumtannin u. s. w. als wenig gefärbte Ware oder etwas dunkler als Alkohol- oder Wassertannin in den Handel und wird in diesem Zustand nur für helle Töne verwendet. Wo angängig, nimmt man entweder das billigere, flüssige Tannin (*Geigy*), von welchem man die doppelte Menge von fester Ware gebraucht, oder man benutzt die noch billigeren Gerbstoffe, insbesondere dann, wenn es sich um das Färben von dunklen Tönen handelt.

Der Sumach kommt entweder in Form von Blättern oder als Sumachextrakt, hell und dunkel, in den Handel. Man rechnet etwa 4 *kg* Sumachblätter bzw. 2 *kg* Sumachextrakt (36° *Bé*) für 1 *kg* Tannin. Man kann auch Galläpfel verwenden, von denen 1½ *kg* etwa 1 *kg* Tannin entsprechen, dann aber auch Myrobalanen (etwa 3 *kg*). Seltener gebraucht man Vallonen, Divi-Divi und ähnliche gerbstoffhaltige Materialien. Für die Seidenfärberei dienen die Gerbstoffe als Beschwerungsmittel; hier benutzt man vor allem Kastanienextrakt, dann in erheblichen Mengen Catechu. In der Lederbranche dient vornehmlich Quebrachoextrakt.

Bezüglich der Bewertung dieser Produkte sei darauf hingewiesen, daß vor allem Probefärbungen in Betracht kommen; sie sind eher anzuraten als andere analytische Methoden: Oxydationsmethoden, Fällungsmethoden, deren Resultate nicht notwendigerweise mit den färberischen Ergebnissen übereinzustimmen brauchen.

Als Ersatz für Gerbstoffe kann Katanol O dienen, welches, in Soda gelöst, erhebliche Affinität für Baumwolle besitzt und auf dem Färbewege wie auf dem Klotzwege Verwendung findet (*D. R. P.* 348 530).

Farbstoffe. Diese finden sich unter dem betreffenden Stichwort. Es sei hier noch bemerkt, daß die in der Farbenchemie übliche Einteilung der Farbstoffe nach Chromogenen für die Färberei nicht maßgebend ist, da die Affinität zu den Fasern und der Charakter der Farbstoffe mehr durch die auxochromen als durch die chromophoren Gruppen bedingt wird. Vom färberischen Standpunkt aus ist daher eine Einteilung nach dem färberischen Verhalten zweckmäßiger, und so kann der späteren Besprechung die folgende Klassifikation zugrunde gelegt werden:

1. Säurefarbstoffe.
2. Basische Farbstoffe.
3. Substantive Baumwollfarbstoffe.
4. Schwefelfarben.
5. Küpenfarben.
6. Beizenfarben und Holzfarben (natürliche Farbstoffe).
7. Oxydationsfarben.
8. Kondensationsfarben.
9. Kupplungsfarben.
10. Mineralfarben.

Die mechanischen Hilfsmittel der Färberei.

Zur Ausführung der Färberei braucht man eine Reihe von Maschinen, welche die Behandlung des Färbegutes vor, während und nach dem Färbeprozeß bewirken sollen. Während früher die Färberei hauptsächlich auf die Garn- und die Stückfärberei beschränkt war, welche verhältnismäßig einfache Maschinen benötigen, hat sie sich seitdem ganz beträchtlich entwickelt, und es gibt z. Z. wohl keinen Zustand der Faserverarbeitung, in dem nicht gefärbt werden könnte. Die Gründe hierfür sind hauptsächlich in den Ersparnissen in der Bearbeitung zu suchen, die bei entsprechender Auswahl des Materials eintreten, dann aber auch in der gesteigerten Echtheit, die beim Färben in leicht durchdringbarer Form erreicht werden kann. Man färbt daher lose Fasern, Kardenbänder, Vorgespinste (Flyerspulen, Grobspulen), dann gewickeltes Material: Cops und Kreuzspulen, Garn in Strang- und in Kettenform, und endlich auch Stückware. Dies gilt sowohl für Baumwolle wie für Wolle; für Seide kommt selbstverständlich nur die Garn- und Stückfärberei in Betracht.

Im Prinzip bleibt die Färberei dieselbe, in welcher Form auch das Material zum Färben kommt, aber in mechanischer Hinsicht sind erhebliche Unterschiede vorhanden; die Maschinen müssen dem zu behandelnden Material angepaßt sein. Hierbei sind hauptsächlich 2 Methoden denkbar: entweder ist die Flotte ruhend und das Material wird bewegt, oder das Material ist ruhend und die Flotte wird

in Bewegung versetzt. Die erste Methode eignet sich besonders für die Garn- und die Stückfärberei, während für die anderen Faserzustände die zweite Methode die gebräuchliche ist. Die Bewegung ist nötig, um ein gleichmäßiges Anfärben und Durchfärben zu erzielen, da bei ruhendem Material und ruhender Flotte ungleichmäßige Färbung stattfinden würde. Außer den Vorrichtungen, um die Ware oder die Flotte zu bewegen, müssen dann die Färbemaschinen noch mit Heizvorrichtungen versehen sein, um den Färbevorgang in der Hitze auszuführen, da mit den jetzigen Farbstoffen und Färbemethoden meist nur in der Wärme ein richtiges Färben, wenigstens für tiefe Farben, erreicht wird.

Es braucht wohl kaum betont zu werden, daß das beabsichtigte Ziel auf verschiedene Weise erreicht werden kann, und demnach gibt es entsprechend zahlreiche Ausführungsformen, von denen die wichtigsten Erwähnung finden sollen.

Apparatenfärberei.

Während, wie oben ausgeführt, in der Stück- und Garnfärberei die Farbflotte fast immer ruhend ist und das Material zwecks gleichmäßiger Annahme der Farbe in ihr bewegt wird, wird in der sog. Apparatenfärberei für ungesponnenes, halb oder fertig gesponnenes, im allgemeinen für ungewobenes Material (denn es lassen sich auch Garne auf Apparaten färben) der umgekehrte Weg eingeschlagen. Man läßt also das Material ruhen und bewirkt den Umlauf der Flotte, sei es durch Pumpen oder Schleuderkraft, sei es durch Druckluft oder durch Vakuum.

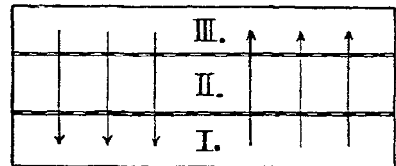


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatenfärberei nach dem Packsystem.

Es kann weiter die Anordnung des zu färbenden Materials in den Färbeapparaten wieder nach zwei verschiedenen Prinzipien erfolgen. Entweder packt man das Material zwischen Siebe in einen Kasten, so daß ein gleichmäßiger Block gebildet wird, durch den die Flüssigkeit hindurchgetrieben wird; diese Anordnung, die in zahlreichen Ausführungen besteht, bildet das sog. Packsystem. Man kann aber auch, und dieses Verfahren ist besonders bei hart gewickeltem Material angezeigt, in den zentralen Kanal des Wickels eine durchlochte Spindel einstecken. Die Flüssigkeit dringt unter Druck durch diese Spindel in den Wickel ein und tritt nach vollständiger Durchdringung desselben wieder heraus. Diese zweite Anordnung bildet das sog. Aufstecksystem, welches ebenfalls in zahlreichen Konstruktionen vertreten ist.

Im Prinzip besteht ein Apparat nach dem Packsystem aus 3 Kammern, die durch Siebe getrennt sind (Abb. 1). *II* ist der sog. Materialraum, in den das genetzte und hartgepreßte Material hineingegeben wird, während sich in *I*, dem sog. Flottenkammerraum, die Farbflotte befindet. Diese wird nun mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung durch das zu färbende Material hindurch nach *III*, dem sog. Flottensammelraum befördert, wo sie sich ansammelt; dann wird sie wieder nach *I* zurückbefördert und diese Hin- und Herleitung unter Temperatursteigerung so lange bewirkt, bis eben das Material gefärbt ist. Die Bewegung der Flüssigkeit kann durch Pumpen, Propeller, Injektoren u. s. w. erfolgen. Dann kann die Flüssigkeit entweder kontinuierlich kreisend in einer Richtung oder zweckmäßiger abwechselnd hin und her gehen (*I* nach *III*, dann *III* nach *I*), wobei, wie ersichtlich, parallele Flottenstrahlung vorhanden ist. Die Färbeflüssigkeit kann aber auch durch ein zentrales Rohr zugeführt werden, welches durchlöchert ist, so daß die Flotte von der Mitte aus radial nach außen geschleudert wird (divergierende Flottenstrahlung); man kann sie ferner auch, was allerdings seltener geschieht, von außen nach innen ansaugen (konvergierende Flottenstrahlung). Für das Packsystem ist unbedingt nötig, daß das Material einen homogenen Block bildet, in dem keine Lücken oder Kanäle vorhanden sind, da sonst die Flüssigkeit den Weg des geringeren

Widerstandes einschlagen würde und um das Material herum, statt hindurch gehen würde. Dies ist besonders der Fall bei hartgewickeltem Material, welches daher vielleicht zweckmäßiger nach dem Aufstecksystem zu färben ist.

Das Aufstecksystem kommt hauptsächlich für hartgewickeltes Material: Kreuzspulen, Cops u. s. w. in Frage, die nach dem Packsystem nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen in befriedigender Weise gefärbt werden können. Um zu verhindern, daß die Flotte den Weg um die Wickel nimmt, müssen die Leerräume des Behälters mit entsprechenden Stoffen ausgefüllt werden. Dieses Füllmaterial soll billig sein, ferner soll es wieder verwendet werden können, und so sind Sand, Porzellankügelchen, Asbest, Glasperlen, zerrissene Kötzer, Garn u. s. w. zum Füllen vorgeschlagen worden. Am zweckmäßigsten dürfte wohl lose Baumwolle (Flockenwolle) sowie Stranggarn sein, trotz der ziemlich beträchtlichen Kosten. Es muß dann weiter beim Packsystem stark zusammengepreßt werden, wobei die Spulen und Wickel leicht ihre Form verlieren können, was für die spätere Bearbeitung nachteilig ist; außerdem sind die Kosten für Füllmaterial ziemlich erheblich, insbesondere bei hellen Färbungen, wo Flocken und Garn nicht so oft gebraucht werden können wie bei dunklen Stapelfärbungen.

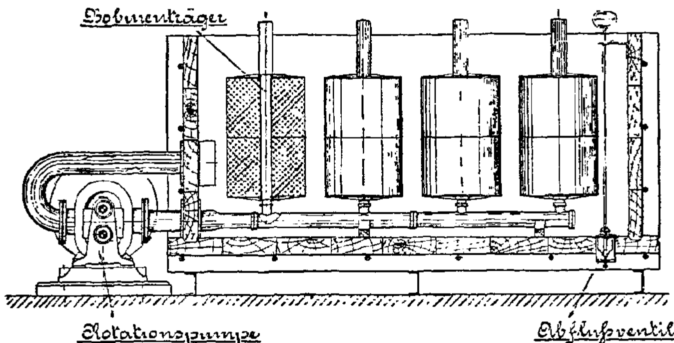


Abb. 2. Schnitt durch einen Apparat nach dem Aufstecksystem (Kammzugbobinen-Färbeapparat). MASCHINENFABRIK OBERMAYER, Lambrecht (Pfalz).

Wenn also das Packsystem im allgemeinen betriebssicherer ist und insbesondere nicht den Übelstand aufweist, daß eine Verstopfung eintreten kann, so ist doch in vielen Fällen das Aufstecksystem übersichtlicher und einfacher. Beim Aufstecksystem wird jeder Wickel auf eine durchlochte Spindel aufgesetzt, die als Zuleitung für die Farbflotte dient; durch einen entsprechenden Druck, der auf die Flotte ausgeübt wird, wird diese gezwungen, sämtliche Lagen des Wickels zu durchdringen. Man wird, um eine möglichst gleichmäßige Färbung zu erhalten, zweckmäßig die Flottenstrahlung umschalten, d. h. sie einmal von innen nach außen, dann aber wieder von außen nach innen leiten, das eine Mal also drückend, das andere Mal ansaugend arbeiten.

Indem man nun weiter eine Anzahl solcher Spindeln auf einen entsprechenden Materialträger (Igel) mit gemeinsamer Druckleitung vereinigt, dann die zum Betrieb nötigen Pumpen angliedert, werden die zahlreichen neuzeitigen Färbeapparate geschaffen. Alle beruhen auf dem eben erläuterten Prinzip, das hartgewickelte Garn auf eine durchlochte Spindel aufzustecken und durch diese, sei es saugend oder drückend oder abwechselnd saugend und drückend, die Flotte durchzutreiben, was mit Hilfe einer Pumpe oder mit Druckluft oder Vakuum geschehen kann. Natürlich können bei Kötzern (Schuß und Kette) die Spindeln auf dem Igel bedeutend näher gerückt werden als bei den umfangreichen Kreuzspulen.

Meistens werden die Apparate so gebaut, daß die zylindrischen oder flachen Spindelträger außerhalb der Maschine beschickt werden können; ist dies erfolgt, dann werden die Igel in den Flottenbehälter eingesetzt, und nun wird gefärbt. Während des Färbens kann auf einem zweiten Spindelträger eine zweite Partie vorbereitet werden, die sofort nach Fertigstellung der ersten Partie, nachdem diese aus dem Apparat entfernt wurde, an deren Stelle tritt. Übrigens werden die Apparate neuerdings vielfach so ausgerüstet, daß diejenigen, die einen senkrechten Flottenbehälter besitzen — und das ist bei den meisten Ausführungen der Fall — nach Herausnahme des Spindelträgers auch zum Färben nach dem Packsystem gebraucht werden können. Auf diesen Apparaten, die man gewissermaßen als Universalapparate bezeichnen könnte, lassen sich daher die Textilfasern in den verschiedensten Bearbeitungszuständen färben.

Was die Vorteile und Nachteile der beiden Systeme anbelangt, so sei noch nachgetragen, daß das Aufstecken der Wickel eine umständliche Arbeit darstellt, die nur von geschultem Personal ausgeführt werden kann, daß aber auch das Packen größere Erfahrung verlangt. Ein Vorteil des Packsystem ist dann, daß in viel kürzerem Bade gefärbt werden kann (Flottenverhältnis 1:5) als beim Aufstecksystem (Flottenverhältnis etwa 1:20), wodurch erhebliche Ersparnisse an Farbstoffen, Chemikalien und insbesondere an Dampf erzielt werden. Ferner ist eine Verstopfung nahezu ausgeschlossen, während eine solche beim Aufstecksystem, wo jede Spindel gewissermaßen einen einzelnen Färbeapparat darstellt, leicht eintreten kann. Dagegen ist die Entwässerung nach dem Färben, die Oxydation bei Schwefelfarben und Küpenfarben beim Aufstecksystem erheblich bequemer als beim Packsystem, bei dem auch das Abmustern Schwierigkeiten bietet. Es wird dieses daher für Stapelnuancen für Massenproduktion geeigneter sein als ersteres. Auf einen wichtigen Punkt, der für beide Systeme gilt, muß allerdings hingewiesen werden; es müssen zur Färberei ein sehr reines Wasser und sehr leicht lösliche Farbstoffe gebraucht werden, da sonst das zu färbende Material als Filter wirkt und die Niederschläge durch Ausfällung nicht nur Fleckenbildung bewirken können, sondern die weitere Durchdringung verhindern können.

Durch das Färben in losem Zustande wird eine vollkommene Durchfärbung der einzelnen Fasern erreicht und dadurch eine sehr weitgehende Echtheit erzielt, die beim Färben im Stück mit dem gleichen Farbstoff und bei gleicher Tonhöhe kaum zu erreichen ist.

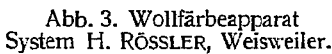


Abb. 3. Wollfärbeapparat System H. RÖSSLER, Weisweiler.

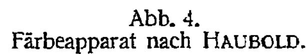


Abb. 4. Färbeapparat nach HAUBOLD.

Für Wolle kann das Färben im Kessel erfolgen, der in älteren Anlagen noch auf freiem Feuer erhitzt wird, in modernen Anlagen dagegen mit Dampfheizung versehen ist. Man gebraucht Kupferkessel von 800—6000 *l* Inhalt, in denen man etwa 40 *kg* Wolle pro 1000 *l* Inhalt färben kann. Die Bearbeitung ist außerordentlich einfach; doch muß einige Vorsicht gebraucht werden, da sich sonst das Material verfilzt, wodurch in der Spinnerei erheblicher Abfall entsteht. Es ist daher zweckmäßig, die Färberei in Apparaten vorzunehmen, in denen das Material ruht, die Flotte aber bewegt wird.

Für die Wollfärberei besonders ist unter anderm der Wollfärbeapparat mit Injektor und heraushebbarem Materialbehälter System RÖSSLER (Abb. 3) erwähnenswert.

Er besteht aus einem runden oder rechteckigen Färbebottich, in welchen 2 Siebböden D_1 und D_2 eingelegt werden, zwischen denen das Material sich befindet. Die Zirkulation der Flotte wird mittels eines seitlichen Rohres bewirkt, welches bei *S* und *E* mit dem Färbebottich in Verbindung steht und in welchem ein Dampfinjektor *F* die Flüssigkeit von unten ansaugt und oben über das Material ausgießt. Zu bemerken ist, daß bei dieser mittels Dampfes bewirkten Flottenzirkulation die Erwärmung meist sehr rasch von statten geht, was natürlich ein sehr schnelles, aber mitunter unegales Aufziehen bewirkt. Man gebrauche daher leicht egalisierende Farbstoffe; geringe Ungleichheiten sind übrigens belanglos, da sie in der Spinnerei ausgeglichen werden.

Als Vertreter eines Apparates mit zentraler Zuführung der Farbflotte sei der Färbeapparat von HAUBOLD (MASCHINENFABRIK C. G. HAUBOLD JR., G. M. B. H., Chemnitz) kurz beschrieben (Abb. 4).

Er besteht im wesentlichen aus einem runden Färbebottich aus Pitchpineholz mit Eisenringen. Im Innern befindet sich der siebartige Färbekorb *A*, der das Material aufnimmt und in der Mitte die für die Flottenzuführung nötigen Rohrstutzen besitzt. Das Material wird in den Färbekorb eingefüllt, der nach oben hin durch einen hutförmigen Deckel *c* abgeschlossen wird und mittels Spindel

und Mutterkopf entsprechend angezogen werden kann. Die Bewegung der Flüssigkeit erfolgt durch eine Pumpe *C*, welche die Flotte durch das zentrale Rohr *b* eindrückt; nachdem sie durch das Material hindurchgegangen ist, sammelt sie sich in dem Raum zwischen Bottich und Färbekorb an und wird durch das Abflußrohr *d* mit Drehgelenk nach dem Behälter *B* abgeführt, aus dem die Pumpe sie wieder entnimmt. Nach Beendigung des Färbevorgangs wird die Färbeflüssigkeit durch Wasser ersetzt, um den Stoff zu spülen.

Außer den 2 Konstruktionen sind noch eine Anzahl weiterer bewährter Ausführungen vorhanden, so von OBERMAYER & Co., Lambrecht (Pfalz). Diese besteht aus einem zylindrischen durchlochten Materialbehälter, der für loses Material ein Fassungsvermögen von 50—300 *kg* aufweist und mittels Krane in einen weiteren Färbezylinder eingelassen wird. Die Zuführung der Flotte geschieht durch einen zentralen, oben geschlossenen Zylinder, dessen Perforierung weitere Löcher aufweist als die des Materialbehälters. Die durch eine Pumpe zugeführte Farbflotte tritt durch diesen in das Material in horizontaler Richtung und wird im Flottensammelraum aufgefangen, von wo sie wieder zur Pumpe gelangt, wodurch der Kreislauf geschlossen wird. Außerdem ist noch ein Behälter zum Ansetzen der Flotte sowie zum ev. Aufbewahren derselben vorhanden sowie eine Vorrichtung zum raschen Spülen.

Beim Färbeapparat der Firma O. PORNITZ & Co., Chemnitz, ist der Farbkorb zur Aufnahme des Materials so konstruiert, daß er direkt nach dem Färben in eine Spezialzentrifuge eingesetzt werden kann, in der die Entwässerung erfolgt. Ein direktes Ausschleudern der Ware ohne Herausnehmen des Materialkorbs erfolgt im Färbeapparat System WOERNER (G. WOERNER, Calw in Württemberg), der eine Kombination eines Färbeapparates nach dem Packsystem mit einer Zentrifuge darstellt. Dasselbe Ziel kann man auf dem Packapparat der Firma WILH. SCHEFFERS, Maschinenfabrik in Aachen, erreichen, der aber außerdem noch eine Vorrichtung besitzt, um die Luft aus dem Material abzusaugen, so daß er vor dem Färben vollkommen entlüftet und die Bildung von Luftflecken verhindert wird.

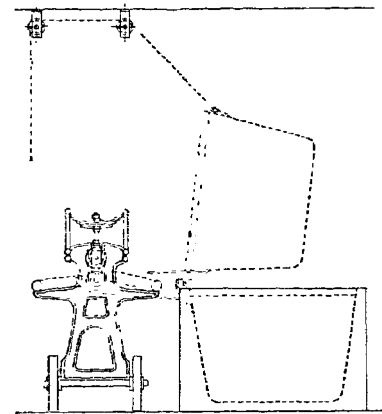


Abb. 5. Hydrosulfitküpe zum Färben loser Wolle.

Im allgemeinen können die gleichen Konstruktionen für Baumwolle und Wolle gebraucht werden; doch sei bemerkt, daß für vegetabilische Faser eiserne Apparate anwendbar sind, während für die Wolle nur Kupfer, Holz (Pitchpine) oder Nickelin in Betracht kommen, da Eisen von der Säure, die bei der Wollfärberei stets gebraucht wird, angegriffen würde. Dieselben Apparate können schließlich auch für Bleichzwecke benutzt werden, was allerdings nur für die Baumwollbleiche in Betracht kommt; es müssen dann die eisernen Apparate innen verbleit sein. Für Natriumsuperoxydbleiche werden auch Kufen aus Monelmetall bzw. Edelstahle (z. B. Platinostainleß) empfohlen.

Eine besondere Besprechung verdienen die Apparate zum Färben der losen Fasern in Küpenfarben (Abb. 5). Dies geschieht in großen länglichen Kufen, welche einen Fassungsraum von 1000 *l* für 10 *kg* Fasergewicht besitzen; die größten fassen annähernd 3000 *l* bei einer Länge von 2 *m*, einer Höhe von 1,1 *m* und einer Breite von 1 *m*. Das Innere der Kufe enthält einen Siebkorb aus perforiertem Weißblech, der um eine an der seitlichen Querkante angebrachte Achse drehbar ist und mittels Flaschenzugs in die Höhe gehoben werden kann, wobei er aus der Flüssigkeit tritt, welche dann abtropfen kann. Außerdem muß man eine Ausquetschvorrichtung besitzen, die entweder an der Kufe angebracht sein kann oder besser fahrbar eingerichtet ist. Sie besteht aus zwei eisernen Quetschwalzen mit Federnbelastung und zwei endlosen Tuchen, von denen das eine die abgetropfte Faser der Quetschvorrichtung zuführt, während das andere die ausgequetschte Ware weiter befördert in einen Korb, in dem die Luftoxydation stattfindet. Ist diese beendet, so kann abermals ein neuer Zug gegeben werden, bis die gewünschte Tiefe erreicht ist. Als Material für die Kufe können Kupfer, Holz und Eisen gebraucht werden, da die Küpen stets alkalisch sind. Solche Vorrichtungen bauen in bewährter Ausführung: H. KRANTZ, Aachen, ED. ESSER G. M. B. H., Görlitz, sowie WAGNER & HAMBURGER, Görlitz. Es kann aber die Färberei auch in geschlossenen Färbeapparaten erfolgen, von denen hier der nach Art einer Färbezentrifuge gebaute Apparat von GRUHNE (*D. R. P.* 108 225) (Erbauer C. G. HAUBOLD JR., G. M. B. H., Chemnitz) erwähnt sei.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß der Farbstoffverbrauch beim Färben in losem Zustande größer ist als beim Färben in Garn, besonders wenn letzteres hart gezwirnt ist; aber dafür ist die Durchdringung vollständig beim losen Material. Die Färbung eines Garnes, aus gefärbter loser Baumwolle hergestellt, weist daher eine größere Echtheit auf als die direkte Garnfärbung.

Auf einen andern Umstand sei hier noch hingewiesen. Das Färben in losem Zustande gestattet natürlich auch, Mischfarben herzustellen, indem man in passenden Farben gefärbte Wollen im richtigen Verhältnis mischt, wobei man zur Herstellung heller Töne entsprechende Mengen weißer Wolle zufügt. Es wird wohl ohne weiteres einleuchten, daß ein Mittelblau, welches in dieser Weise durch Vermischen von dunkelblau gefärbter Wolle mit weißer Wolle erzeugt wird, bedeutend echter sein wird, als ein in gleicher Höhe gefärbtes Blau, da im ersteren Fall bei gleichem Endeffekt viel mehr Farbstoff auf den gefärbten Fasern sich befindet als im letzteren Fall. Auch für hellere Farben (Feldgrau z. B.) ist dieses Verfahren natürlich angezeigt, da auch hier die Farbstoffe, aus deren

Mischung das Grau entsteht, sehr dunkel gefärbt werden können, während ein gleichmäßig gefärbtes Grau wenig Farbstoff beanspruchen würde, also selbst unter Verwendung der echtesten Farbstoffe doch lichtempfindlicher wäre als durch Melangen erzeugt.

Färben von Kardenband, Kammzug, Vorgespinst. Sowohl Kardenband wie Kammzug lassen sich auf Färbeapparaten nach dem Packsystem färben; sobald aber größere Lieferungen nötig sind, empfiehlt es sich, hierfür besondere Apparate zu benutzen.

Für das Färben von Kardenband hat sich in einigen großen Baumwollspinnereien der Färbeapparat von DIEGO MATTEO GRUNA (Erbauer MATHER & PLATT) eingeführt, in welchem gleichzeitig 6 Kardenbänder kontinuierlich gefärbt, dann gespült, ev. diazotiert, entwickelt und schließlich wieder gespült werden. Auch für das Färben von Kammzugwolle in Hellblau, z. B. in der Indigokufe, kann man zweckmäßig bei großer Lieferung eine Continue-Färbekufe mit nachfolgender Spülung und Lisseuse benutzen.

Zum Färben der Wolle in Kammzug hat sich besonders der Färbeapparat System OBERMAYER (OBERMAYER, Lambrecht, Pfalz) überall bewährt (Abb. 6).

In den Flottentrog *A*, der aus Holz oder Metall besteht, wird der Revolver *R* mittels eines Kranes eingesetzt. Der Revolver besteht aus einem vertikalen Zylinder, an dem radial die verschiedenen Wickelhülsen *W* angeordnet sind. Je nach der Größe des Apparates ist ihre Anzahl und Anordnung verschieden; es werden Apparate für 1–20 Spulen (5–100 *kg* Kammzug) gebaut. Nachdem die Hülsen eingesetzt sind, werden sie mittels eines durchlochten Deckels *D* geschlossen; dann wird der Revolver in den Flottentrog eingeführt und die Kreiselpumpe in Umlauf gesetzt. Durch die Dampfleitung *L* wird dann Dampf zugelassen und so die Temperatur des Färbebades nach und nach auf die richtige Höhe gebracht. Nach erfolgtem Färben läßt man die Farbbrühe ablaufen oder ev. in einen Farbbehälter einfließen; dann wird gespült.

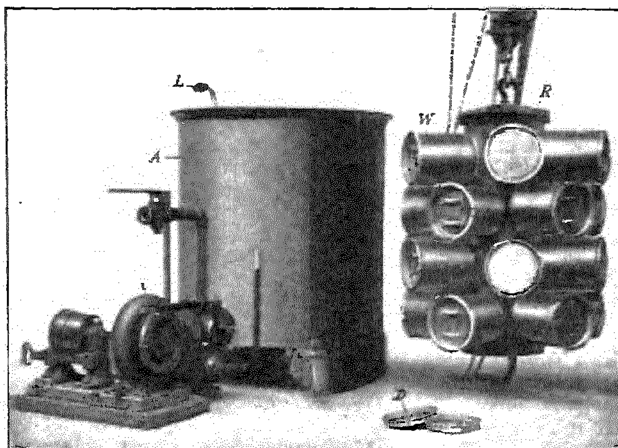


Abb. 6. OBERMAYERscher Revolverapparat.

Es lassen sich auf dem Apparat alle Operationen, Netzen, Beizen, Färben, Nachchromieren, Spülen u. s. w., fortlaufend vornehmen. Auch das Abmustern geschieht in einfacher Weise während des Färbens. Mit gut löslichen Farbstoffen erhält man vollkommen durchgefärbte, in ihrer Form vollständig erhaltene Spulen, auch wird die Wolle, die unbewegt bleibt, nicht im mindesten verfilzt. Ferner läßt sich auch Indigo auf diesem Apparat färben.

Bei dem DUMONS-OBERMAYER-Färbeapparat wird die Bewegung der Farbflotte nicht durch eine Pumpe, sondern durch Druckluft bewirkt. Der Vorteil des pneumatischen Apparates besteht darin, daß die Färberei in vollkommen geschlossenen Behältern vor sich geht, der Dampfverbrauch also geringer ist, außerdem eine Benebelung des Raumes durch aufsteigenden Dampf mit allen ihren Übelständen, Verdunklung, Kondensation u. s. w., ausgeschlossen ist. Der Betrieb ist sauberer, übersichtlicher und erfordert auch weniger Kraft, da eine Luftpumpe zum Betrieb mehrerer Apparate dienen kann. Außerdem fallen die Transmissionen und Riemenantriebe für die Pumpen weg.

Dieselbe Firma baut zum Färben der Kammzugbobinen ebenfalls einen Röhrenapparat, der auf dem Aufstecksystem beruht (vgl. Abb. 2); er besteht aus einem Holzbottich aus Pitchpine, in welchem sich je nach der Größe des Apparates 1–20 perforierte Röhren befinden, auf welche die Bobinen aufgesteckt werden. Am unteren Teil der Röhre befindet sich ein horizontaler Teller, auf dem die unterste Bobine aufliegt; auf die oberste Bobine wird ein Bronzedeckel aufgesetzt. Die Bewegung der Flüssigkeit erfolgt mittels einer langsam laufenden Rotationspumpe mit automatischer Umschaltvorrichtung, durch welche die Färbeflotte abwechselnd von innen nach außen und von außen nach innen geleitet wird. Nach dem Färben werden die Bobinen auf dem Färbeapparat zunächst gespült, um den Überschuß der Farblacke zu entfernen: dann werden sie zwecks vollständiger Reinigung auf der sog. Lisseuse (Plättmaschine) durch Wasser und Seifenbäder durchzogen, getrocknet und kommen dann zur weiteren Verarbeitung (Feinspinnerei). (Für apparative Änderungen vgl. *D. R. P.* 398 253, 406 450.) Das Färben von Vorgespinst (Flyerspulen) erfolgt auf ähnlichen Apparaten, die denen für harte Wickel teilweise entsprechen.

Färben in Wickelform: Cops und Kreuzspulen. Das Aufstecksystem ist insbesondere zum Färben von hartgewickeltem Material, Kreuzspulen, Kötzer u. s. w., bestimmt. Für die Bleicherei und Färberei von Kreuzspulen, Soleilspulen, Ryospulen u. s. w. hat sich der Färbeapparat System HOLLE (MASCHINENFABRIK ERCKENS

& Brix, Rheydt, Rheinland) bestens bewährt und kann daher als Typus eines offenen Apparates hier beschrieben werden (Abb. 7).

Er besteht aus einem 2teiligen, 4eckigen Flottenbehälter, welcher in jeder Abteilung zu der Hauptzuleitung senkrechte Zweigleitungen trägt, auf denen vertikal die durchlöcherten Spindeln zu stehen kommen, die zur Aufnahme der Spulen bestimmt sind. Je nach deren Größe werden 2 oder 4 Lagen gemacht; dann werden sie mit Hilfe eines Lattenrostes in ihrer Lage festgehalten. Die Zirkulation der Flotte wird durch eine Rotationspumpe bewirkt, welche in der einen Abteilung des Flottenbehälters die Flotte ansaugt, während sie in der zweiten Hälfte durchgedrückt wird; durch Umschalten der Pumpe mit Hilfe einer 3teiligen Riemenscheibe wird die Flottenrichtung geändert. Außerdem kann die Pumpe mittels entsprechender Leitungen und Hähne einerseits mit der Wasserleitung, andererseits aber auch mit einem Reservebassin verbunden werden, in dem der Ansatz der Färbeflotte erfolgt und in das sie nach Gebrauch zurückgeführt werden kann. Das Waschen wird auf dem Apparat durchgeführt, indem die Pumpe mit der Wasserleitung verbunden und so lange Wasser durchgepumpt wird, bis dieses vollkommen klar abläuft. Das Aufstecken der Spulen erfolgt rasch und ohne Veränderung der Form, die auch bei der Verarbeitung gewahrt bleibt, weil die Spulen einander nicht berühren. Der 2teilige Flottenbehälter ist deshalb vorteilhaft, weil das Überleiten der Flotte nach dem Durchsaugen oder Durchdrücken derselben durch die Spulen nicht nach einem besonderen Behälter erfolgt, wie dies in verschiedenen Anlagen der Fall ist.

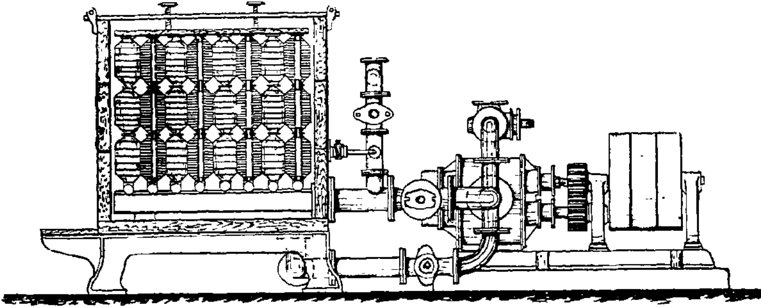


Abb. 7. Schnitt durch den Färbeapparat von Erckens & Brix, Rheydt.

Auf ähnlichen Apparaten, von denen es zahlreiche Ausführungen gibt, werden die Cops gefärbt, bei denen selbstredend der Abstand der Spindeln entsprechend der geringen Größe der Cops viel kleiner ist. Die Materialträger sind entweder ebene Platten, runde oder 4eckige Flottendurchgangsbehälter (Igel), welche, wie früher schon erwähnt wurde, meist aus dem Färbeapparat herausnehmbar sind, so daß die Beschickung außerhalb geschehen kann. Die auf perforierten Papierhülsen gleichmäßig aufgewickelten Cops werden auf die meist aus Nickelin hergestellten durchlöcherten Spindeln aufgesteckt bzw. wird die Wickelhülse vor dem Färben vorsichtig herausgezogen und direkt auf die Spindel aufgesetzt, was durch entsprechend geschultes, am besten weibliches Personal erfolgt. Dann wird der beschickte Igel in den Farbkessel eingeführt und die Verbindung mit der Druckleitung hergestellt.

Der Färbeapparat kann offen sein, wie im eben beschriebenen Holle-Apparat oder im Apparat System Giebe-Haubold (Firma C. G. Haubold jr., G. m. b. H., Chemnitz), in den Apparaten System Hermann Schubert (Zittauer Maschinenfabrik und Eisengieszerei A.-G., Zittau i. Sa.), V. Pornitz & Co., dann im Universalfärbeapparat von H. Krantz, Aachen, in den Apparaten von B. Cohnen G. m. b. H., Grevenbroich bei Köln, B. Thies, Coesfeld i. W., oder geschlossen sein, wofür von denselben Firmen entsprechende Konstruktionen geliefert werden.

Man wird gegebenenfalls der Bauart den Vorzug geben, welche am wenigsten Kraft beansprucht, da die Aufstecksysteme aus leicht ersichtlichen Gründen mehr Kraft verbrauchen als die Packsysteme; weiter wird die Faserart, ob Baumwolle oder Wolle, sowie die Art der Färberei (direkte Farben, Küpenfarben u. s. w.) in Berücksichtigung zu ziehen sein.

Im allgemeinen wird sich der offene Apparat meist dann empfehlen, wenn man den Färbevorgang verfolgen, also bequem abmustern will, oder wenn man die Farbflotte während des Färbens beobachten muß. Bei den geschlossenen Apparaten kann natürlich unter höherem Druck gearbeitet werden; die Durchdringung des Materials wird dann vollkommener und rascher sein, so daß der Färbevorgang in bedeutend kürzerer Zeit bewirkt werden kann. Da ein Abmustern schwieriger ist, wird der Apparat eher für Stapelnuancen in Betracht kommen. Bezüglich des Fassungsraums der Apparate sei bemerkt, daß diese etwa 50 *kg* Cops oder 75 *kg* Kreuzspulen aufnehmen können und daß je nach dem System 10—20mal täglich gefärbt werden kann, was einer Produktion von 500 bis 1000 *kg* entspricht.

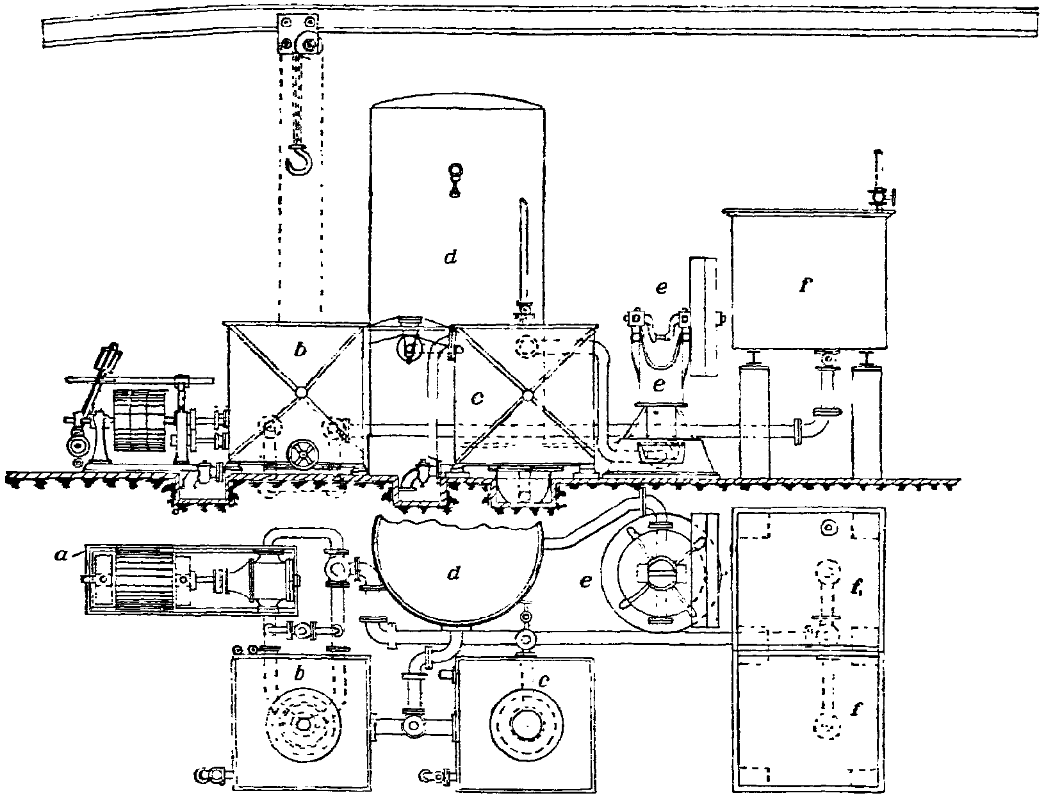


Abb. 8. Universalfärbeapparat der B. COHNEN G. M. B. H., Grevenbroich bei Köln.
a Flottenpumpe; *b* Färbeapparat; *c* Spülapparat; *d* Vakuumkessel; *e* Luftpumpe; *f* Flottenreservoir.

Die meisten Apparate können übrigens in einfacher Weise auch zum Färben nach dem Packsystem verwendet werden, so daß sie vielfach als Universalapparate geführt werden, also auf ihnen sämtliches Material mit Ausnahme von Stückware gefärbt werden kann.

Eine besondere Erwähnung verdient dann die Färbezentrifuge von B. COHNEN, welche nach dem Packsystem als Zentrifuge gebaut ist und nach dem Färben eine weitgehende Entwässerung durch Schleudern auf der Maschine selbst erzielt, während in anderen Konstruktionen die Entwässerung

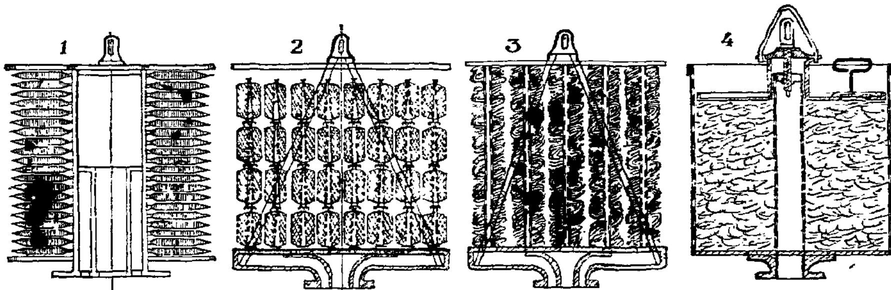


Abb. 9. Materialträger für den Universalfärbeapparat der B. COHNEN G. M. B. H., Grevenbroich bei Köln.
1 für Cops; *2* für Kreuzspulen nach Aufstecksystem auf perforierten Papierhülsen; *3* für Stranggarn nach dem Aufschiebeverfahren; *4* für loses Material nach Packsystem.

durch entsprechende Absaugvorrichtungen bewirkt werden kann. Hierdurch kann natürlich ein Teil des Färbebades bei nicht ausziehenden Farbstoffen wiedergewonnen werden.

Obgleich viele Färbeapparate mit Oxydationsvorrichtungen gebaut werden, so sind doch für die Färberei der Küpenfarben, wo natürlich eine Oxydation zu vermeiden ist, mitunter speziell gebaute Apparate empfehlenswert. Bewährt hat sich unter anderm die Färbezentrifuge von GRUHNE (*D. R. P.* 108 225), die von C. G. HAUBOLD JR., G. M. B. H., Chemnitz, hergestellt wird, ferner der Apparat von H. KRANTZ, Aachen, bei welchem die Kötzer auf zylindrische Materialträger aufgesteckt werden, die sich im Färbeapparat auf einer drehbaren Scheibe befinden, so daß sie leicht ausgewechselt werden können.

Das Färben geht in 4 Takten vor sich. In der ersten Lage wird die Farbflotte von außen nach innen durch die Wickel gesaugt; dann wird der Materialträger um 90° gedreht und nun die Flotte von innen nach außen gedrückt; in der dritten Stellung wird oberhalb der Flotte durch Einblasen von Luft vergrünt; dann kehrt der Materialträger in die erste Stellung zurück, wonach er ausgewechselt werden kann oder nach Bedarf ein zweites Mal durch die Farbflotte geht. Je nach der gewünschten Tiefe werden ein oder mehrere Züge gegeben, wie dies bei der Küpenfärberei überhaupt üblich ist.

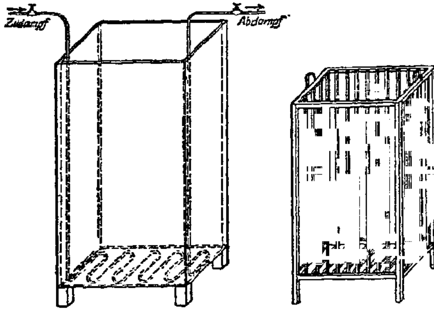


Abb. 10. Schaumfärbeapparat nach WANKE.

Ein sehr originelles Färbeverfahren ist die **Schaumfärberei** nach WANKE, die ursprünglich z. B. für das Färben von Kreuzspulen mit Schwefelfarben empfohlen wurde. Bei dieser Art der Färberei wird nicht wie gewöhnlich in der wässerigen Flotte gefärbt, sondern im Schaum der kochenden Flüssigkeit (Abb. 10).

In einen 4eckigen Holzbottich (Höhe 1,8 *m*, Breite 1 *m*) wird ein beweglicher Lattenkasten eingesetzt, der mit dem zu färbenden Material gefüllt wird und dessen Füße ungefähr 0,25 *m* lang sind. Eine Heizschlange dient zum Erwärmen des Bades; ihre Heizfläche soll $2^1/_2$ mal so groß sein wie die Bodenfläche. Die Farbflotte soll nicht ganz bis zum Boden des Lattenkastens reichen; durch Zusatz von Türkischrotöl wird bezweckt, daß beim Kochen kräftiges Schäumen eintritt. Der Schaum steigt in die Höhe und bedeckt das ganze Material, welches mit der Farbflotte nicht in Berührung kommt. Durch Einleiten von direktem Dampf wird das verdampfende Wasser wieder ersetzt. Der Dampfverbrauch ist bei dieser Färbeart sehr erheblich, der Betrieb aber einfach und die Einrichtungskosten sehr gering; doch dürfen keine großen Ansprüche an Gleichmäßigkeit und Durchfärbung gestellt werden.

Das Verfahren ist neuerdings auch für die Färberei der Kunstseide patentiert worden, da bei niederen Temperaturen gearbeitet werden kann, wodurch mannigfaltige Vorteile entstehen. Zum Erzeugen des Schaumes sind Zusätze von Saponin, Gelatine, Tannin u. s. w. vonnöten (vgl. *D. R. P.* 295 944, 296 328).

Das **Trocknen** von losem Material, Spulen, Kötzern, Kreuzspulen u. s. w., geschieht entweder auf Horden oder bei gewickeltem Material durch Aufstecken der einzelnen Kötzer oder Spulen auf Nägel, welche in Lattengitter eingeschlagen sind. Man bringt dann die Lattengitter in entsprechende Trockenstuben.

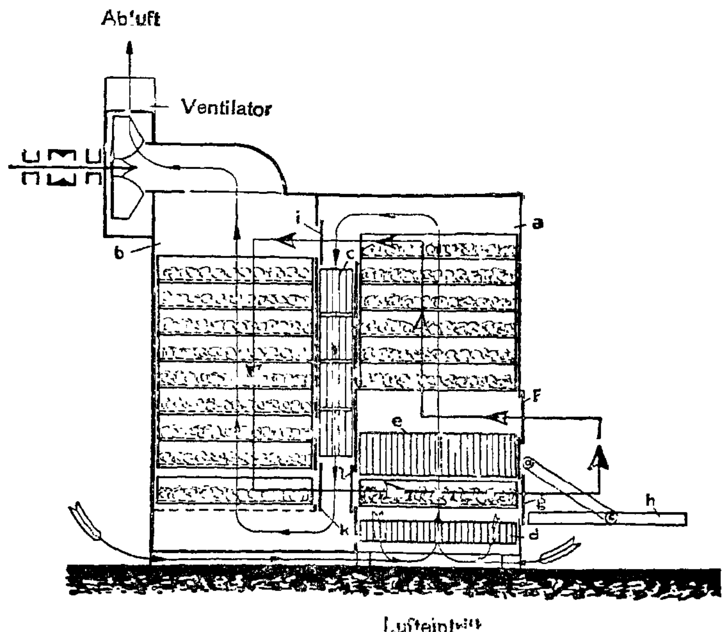


Abb. 11. Tritrockner System SCHILDE.

Bei größerer Erzeugung benutzt man zweckmäßig eigens gebaute Maschinen, sog. **Hordentrockenapparate**, welche gewöhnlich aus einer Anzahl Horden bestehen, die in einem Schacht sich einem warmen Luftstrom entgegenbewegen. Am Ende des Schachtes wird das trockene Material abgenommen. Es gibt verschiedene Ausführungsarten dieser Apparate, so die von BENNO SCHILDE, Hersfeld (Hessen-Nassau), dann die Hordentrockenmaschine der Textilmaschinenfabrik B. COHNEN. Erwähnt seien ebenfalls die bewährten Trockenapparate für loses Material, Garn und Stückware von FRIEDR. HAAS, Lennep (Rheinland).

In dem durch die Abb. 11 dargestellten Tritrockner wandern durch die nebeneinander angeordneten Trockenschächte *a* und *b* die Horden teils in vertikaler, teils in horizontaler Richtung, wie durch die kräftig gezeichnete Pfeillinie markiert. Sie fahren durch Tür *g* aus dem Schacht *a* heraus auf die Hubvorrichtung *h* und werden auf dieser ent- und von neuem beladen, um von hier aus ihren Weg durch die Trockenschächte anzutreten. Die horizontalen Bewegungen der Horden erfolgen immer der Reihe nach von jeder Horde einzeln, während die vertikalen Bewegungen, mit Ausnahme derjenigen durch die Hubvorrichtung *h*, jeweils von einer entsprechenden Anzahl aufeinanderstehender Horden gemeinschaftlich ausgeführt werden. Alle diese Bewegungen und auch ferner das Öffnen und Schließen der Türen *g*, *i*, *k* und *l* erfolgen selbsttätig. Der Ventilator wird mit seiner Saugöffnung an den an der Decke des Trockenschachtes *b* befindlichen Stutzen angeschlossen und fördert die Trockenluft gemäß der schwach gezeichneten Pfeillinie durch den Apparat.

Färberei von Garn und Kette.

Außerordentlich wichtig ist die Färberei der Gespinstfasern in Form von Garn. Dieses wird entweder in geweiftem Zustande als Stranggarn für Schuß und Kette durchgeführt oder in Kettenform in der Kettgarnfärberei, endlich, wie im vorhergehenden Abschnitt schon erläutert wurde, in gewickeltem Zustande auf Cops und Kreuzspulen

Das Färben von Stranggarn ist außerordentlich einfach und geschieht heute noch in großem Umfange auf der Kufe (Wanne, Barke).

Die Färbekufe (Abb. 12) ist meist aus Holz (Pitchpine), mitunter aber auch aus Metall (Kupfer) hergestellt und hat für Partien von 100 Pfund Garn eine Länge von 3 *m*, eine Breite von 0,5 *m* und eine Höhe von 0,6 *m*. Ein durchlöcherter Doppelboden ist in geringem Abstande vom eigentlichen Boden angebracht; unter diesem befindet sich die zum Erhitzen des Bades nötige Dampfschlange, u. zw. kann die Erhitzung mit direktem oder indirektem Dampf erfolgen, je nachdem die Verdünnung der Flotte ohne Belang ist oder verhindert werden soll.

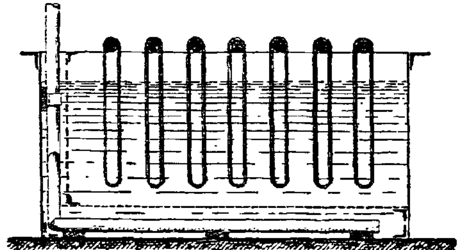


Abb. 12. Färbekufe.

Das zu färbende Baumwollgarn wird meist zweipfundweise aufgestockt, wobei die Enden des Stockes auf beiden Seiten der Kufe aufliegen und nahezu die ganze Kufe in dieser Art angefüllt wird. Nur am Ende der Kufe muß ein gewisser Raum frei bleiben, damit das Umziehen des Garnes zwecks gleichmäßiger Färbung erfolgen kann. Dies geschieht von zwei geübten Arbeitern, welche, auf beiden Seiten der Kufe stehend, die Stöcke gleichmäßig hochheben und das Garn von Hand oder mittels eines Stechers, Stechstockes, umziehen. Nachdem die ganze Partie in der erwähnten Weise umgezogen ist, beginnt die Arbeit von neuem u. s. w. bis zur Beendigung des Färbeprozesses. In den wenigen Fällen, wo es sich darum handelt, das Färben unter der Flotte vorzunehmen (gewisse Schwefelfarben), kann dies ohne besondere Schwierigkeiten mit Hilfe gebogener Röhren vor sich gehen. Es läßt sich jede Färbekufe für diesen Zweck sehr leicht herrichten.

Allerdings hat sich in die Garnfärberei vielfach auch die Apparatefärberei (verschiedene Packsysteme) eingeführt und sich für die Baumwollgarn- und Wollgarnfärberei bestens bewährt. Für die Seide kommt sie selbstredend nicht in Betracht; diese wird für Couleurfärberei auf der Barke, für Schwarzfärberei, wenn es sich um große Partien handelt, auf entsprechenden Maschinen gefärbt.

Solange es sich um verhältnismäßig kleine Partien handelt, ist für Baumwolle, Wolle und Seide das Färben auf der Kufe unentbehrlich, insbesondere in der sog. Couleurfärberei. Wenn es sich allerdings um das Färben großer Partien handelt, wie in der Alizarinrotfärberei, beim Färben von Anilinschwarz auf Baumwollgarn u. s. w., ist man bestrebt, die umständliche und kostspielige Handarbeit durch entsprechend gebaute Färbemaschinen zu ersetzen, deren es eine große Anzahl gibt.

Die meisten bezwecken, die im Handbetrieb üblichen Bewegungen nachzuahmen, so die von CARON, BODEN, DEHAITRE, der ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G. (*D. R. P.* 110758) u. a. m.

In der Färbemaschine von MAYOUX (St Etienne) z. B. werden die Strähnen über exzentrisch sich drehende Spulen aufgelegt, die abwechselnd in zwei verschiedenen Höhenlagen angeordnet sind. Die Spulenlänge beträgt 70 *cm*; sie fassen etwa 2 *kg* Garn und drehen sich abwechelnd nach rechts und links, wobei sechs verschiedene Geschwindigkeiten vorgesehen sind.

Die erwähnte Anordnung der Spulen bewirkt, daß die Strähnen sich im Färbebad öffnen, was für die Durchdringung besonders vorteilhaft ist, und daß dennoch keine Verwirrung eintritt. Bis zu 30 Färbespulen, die in Längsrichtung angeordnet sind, bilden ein Element und werden gemeinsam betrieben; mittels hydraulischer Vorrichtung kann das ganze Element aus der Flotte hochgehoben werden. Die Maschine dient vornehmlich zum Färben von direkten Farben für Baumwolle, Mercerisiergarn, Kunstseide und Seide in Garn, kann aber auch für Strümpfe benutzt werden, die paarweise zu einem endlosen Schlauch verknüpft werden.

Neuerdings verfährt man vielfach auch so, daß das Garn bzw. das Färbegut ruhend bleibt und die Flotte bewegt wird, was zweckmäßig mittels Flügelschrauben oder Schraubenpropeller bewirkt wird, wodurch erhebliche Kraftersparnis und trotzdem gute Flottenzirkulation erzielt wird. Der Antrieb der Propeller erfolgt direkt mittels Elektromotors, dessen Windungen durch Bakelitfirnis vor dem Angriff der Färbedünste geschützt sind.

Der Propeller findet sich meist in einem Seitenfach, entweder auf vertikaler Achse (*F. P.* 608 502, 613 350) oder auf horizontaler Achse (CONSTANT, *F. P.* 613 291), kann aber auch, obgleich weniger vorteilhaft, in der Mitte der Färbekufe angeordnet sein (CLERMONT-BONTE, *F. P.* 578 398; ERNSTEIN, *F. P.* 616 720 u. s. w.). Diese Vorrichtungen haben den Vorteil, daß kein Umdrehen der Garne mehr nötig ist, wodurch die Handarbeit stark verringert wird. Außerdem erfolgt die Beschickung mit der zu färbenden Ware außerhalb des Färbebades; ein geeigneter Rahmen mit Färbestöcken für Garn kann mit elektrischem Laufkrane gehoben oder gesenkt werden und das gefärbte Gut nach erfolgtem Färben ebenfalls an passender Stelle abgelagert werden.

Für Packware benutzt man einen geschlossenen Käfig mit untenseitiger Entleerung und durchlöcherter Wandung zum Durchlaß des Färbebades; der Käfig wird ebenfalls außerhalb des Bades mit Ware beschickt und dann mittels Laufkrans befördert und eingesetzt (HUSSONG, *F. P.* 604 687).

Die Propellerfärbemaschinen (Abb. 13) eignen sich insbesondere für die Wollfärberei; für die Baumwoll-, Kunstseide- und Seidenfärberei wird man den Spulenfärbemaschinen den Vorzug geben.

Das Färben von Garn auf der Küpe für Indigo oder andere Küpenfarben erfordert insoweit eine besondere Vorrichtung, als der Luftzutritt verhindert werden soll. Für das Färben von Wollgarn auf der Küpe werden, wie oben schon erwähnt wurde, die Garne auf knieförmig gebogenen Stöcken unter der Flotte eingehängt; dann wird das Garn ausgerungen, was z. B. mit der Wringmaschine von E. GEISSLER (Erbauer ERNST SCHULZ, Kottbus) erfolgen kann. Natürlich kann das Färben auch auf Apparaten erfolgen, wobei dafür zu sorgen ist, daß die Pumpvorrichtung ohne Luftansaugung arbeitet; für die Wollfärberei hat sich besonders der Färbeapparat GRUHNE (*D. R. P.* 108 255) bewährt.

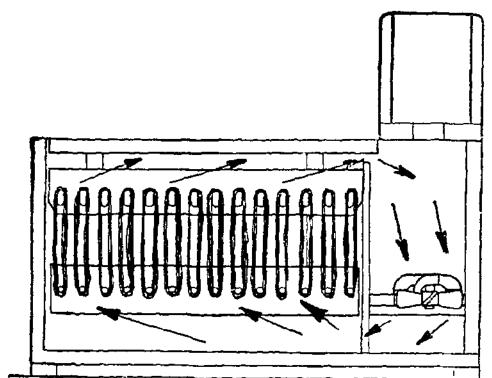


Abb. 13. Wollfärbeapparat, Propellersystem der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A. G., Zittau.

Eine andere Vorrichtung, die sich besonders für die Baumwollfärberei (Küpenfarben, Schwefelfarben u. s. w.) bewährt hat, besteht darin, daß das die Garne tragende Gestell mittels Exzentervorrichtung im Färbebade eine oszillierende Bewegung erhält, wodurch das Bad in die sich öffnenden Strähnen eindringt (*F. P.* 614 059). Die Ware taucht vollständig unter, so daß Wärmeverluste durch Abkühlung, unnötiger Verbrauch von Reduktionsmittel durch Oxydation u. s. w. natürlich in Wegfall kommen. Nach dem Färben wird das Gestell aus dem Badegehoben, und das Spülen, Seifen u. s. w. erfolgt in einer nebenstehenden zweiten Kufe. Unterdessen wurde eine zweite Partie auf außenstehendem Rahmen vorbereitet; sie kann direkt in die Färbekufe eingeführt werden, so daß ohne Unterbrechung gearbeitet wird.

Das Spülen der in hellen Tönen gefärbten Garne erfolgt auf der Kufe selbst; bei dunklen oder stark abladenden Färbungen sind dagegen besondere Waschmaschinen nötig, welche auch hier den Ersatz der Handarbeit bezwecken. Sie können wie die Färbemaschinen verschiedene Konstruktion aufweisen und sind zum Teil nach ähnlichen Prinzipien erbaut.

Bei der Waschmaschine (Abb. 14) werden die Garne auf Kupferspulen aufgesetzt, die zu 24–40 Stück an zwei endlosen Ketten drehbar angeordnet sind. Durch eine besondere mechanische Vorrichtung erhält das ganze System eine hin und her schaukelnde Bewegung, und gleichzeitig wird ein langsames Fortschreiten bewirkt, so daß das auf der einen Seite eingehängte Garn an der andern Seite gewaschen und geläutert abgenommen werden kann. Natürlich wird auch hier das Gegenstromprinzip benutzt; das Garn geht also stoßweise und gleichzeitig rotierend dem reinen Wasser entgegen und wird durch die doppelte Bewegung sehr energisch gereinigt. Nach dem Waschen wird das Garn, soweit es keiner besonderen Operationen (z. B. Nachoxydieren, Dämpfen bei Schwefelfarben) bedarf, geschleudert und dann in Trockenstuben auf Stöcken oder in kontinuierlich wirkenden Trockenapparaten getrocknet.

Einige während des Färbens oder nachher übliche mechanische Operationen bezwecken, die einzelnen Fäden des Stranges zu glätten und gleichmäßig zu richten, wodurch gleichzeitig erhöhter Glanz erzielt wird.

Beim Chevillieren auf dem Chevillierstock (Abb. 15) wird das Garn über einen starken, in die Wand eingelassenen, schwach konischen Holzpflock gezogen, während mit Hilfe eines zweiten runden Holzstabs durch Torsion bzw. durch stoßweißes Anziehen unter zeitweiser Drehung die Glättung des Garnes vorgenommen wird. Bei Großbetrieben ist die Streck- oder Chevilliermaschine gebräuchlich.

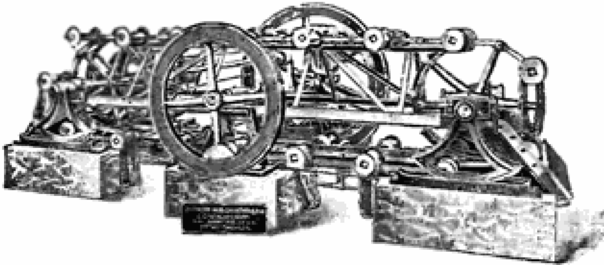


Abb. 14. Garnwaschmaschine der ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. Sa.

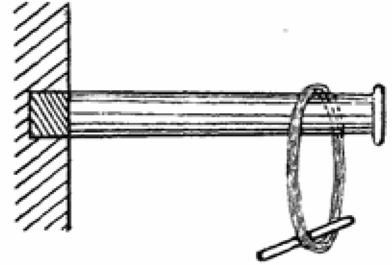


Abb. 15. Chevillierstock.

In dieser wird das zu behandelnde Garn über zwei horizontale Spulen gespannt; während die obere fest ist und bloß um ihre horizontale Achse rotieren kann, dreht sich die untere, welche eine eigenartige, bügelartige Konstruktion aufweist, um eine vertikale Achse, wodurch das Garn tordiert und daher verkürzt wird. Hierbei wird ein Gegengewicht gehoben, welches die nötige Spannung bewirkt. Die Operation wird so oft wiederholt, bis der gewollte Effekt erzielt ist.

Für das Lustrieren und Ausziehen der Seidenstränge sind besondere Maschinen gebräuchlich; auch die Behandlung der Nähgarne z. B. erfordert spezielle Vorrichtungen (vgl. Appretur, Bd. I, 568). Dann sei bemerkt, daß zur Erzielung des größtmöglichen Glanzes, insbesondere auf mercerisierter Ware, die Oberfläche des Fadens durch Sengen geglättet wird, wofür besondere Garnsengmaschinen (Gasseng- und elektrisch geheizte Sengmaschinen) bestehen.

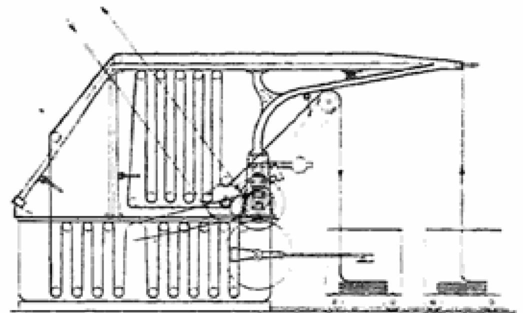


Abb. 16. Kettenfärbemaschine der ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. Sa.

Eine Besprechung verdient weiter die Kettenfärberei, die entweder auf besonderen Kettenfärbemaschinen bei fortlaufender Kette oder in aufgebäumtem Zustande auf dem Kettenbaum erfolgen kann. Die erste Färbeart wird auf der Continue-Kettenfärbemaschine der ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. Sa., ausgeführt, deren Betrieb ohne weiteres aus der Schnittzeichnung Abb. 16 ersichtlich ist.

Für verwickeltere Färbungen gebraucht man in Amerika den Färbeapparat von JOHN W. FRIES, Winston-Salem N. C. (U. S. A.), der gleichzeitig mit einer Trockenvorrichtung versehen ist.

Beim Färben der Ketten auf dem Kettenbaum wird das bei der Copsfärberei verwendete Prinzip gebraucht; die Kette ist auf dem perforierten Kettenbaum aufgebäumt, und es wird die Farbflotte abwechselnd von innen nach außen und umgekehrt durchgedrückt. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß, wie in der Copsfärberei, die Bewegung der Flüssigkeit durch verschiedene Mittel bewirkt werden kann und daß daher eine Reihe verschiedener Ausführungsmöglichkeiten besteht (z. B. SCHUBERT-Apparat der ZITTAUER MASCHINENFABRIK- UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. Sa., Abb. 17). Das Waschen erfolgt auf dem Apparat; dann wird das Wasser abgedrückt, der gefärbte Kettenbaum ausgehoben und zur Schlichtmaschine befördert, wo das Schlichten und Trocknen vor sich geht.

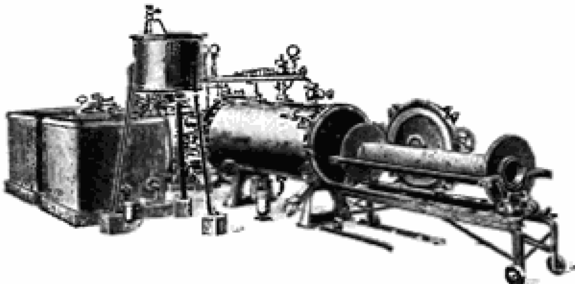


Abb. 17. Färbeapparat für Kettenbaum der ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A. G., Zittau i. Sa.

Stückfärberei.

Die Stückfärberei kann je nach der Art des zu färbenden Stoffes und je nach der Farbe auf verschiedenen Apparaten erfolgen. Man kann entweder im Strang färben, wobei das Stück in Falten zusammengelegt, also gewissermaßen in Schlauchform dem Färbeprozeß unterworfen wird, oder im breiten Zustande. Letztere Art der Färberei ist unbedingt dann geboten, wenn beim Färben die Bildung von Knickfalten vermieden werden soll, die bei gewissen Gewebearten sich nachher nicht mehr entfernen lassen.

Die einfachste Färbevorrichtung für das Färben im Strang ist die Haspelkufe (Abb. 18), die je nach dem beabsichtigten Zweck in verschiedener Ausführung gebaut wird.

Ihre Anordnung ergibt sich aus der Zeichnung. Über einer Holzkufe, deren eine Seite zweckmäßig geneigt ist, befindet sich ein Haspel, welcher durch seine Rotation das Stück mitreißt und auf der geneigten Fläche in Falten ablegt. Das Stück bildet einen endlosen Schlauch, der also beständig in der ruhenden Flüssigkeit umgezogen wird. Durch eine durchlöcherte Scheidewand wird ein kleines Abteil erzeugt, das zur Zugabe der Farbmaterialien dient und die Dampfzuführung enthält; diese geschieht meist direkt mittels eines durchlöcherten Dampfrohrs. Eine Dunsthaube sorgt für die Abführung der gebildeten Dämpfe. Durch einen Rechen werden die Stücke voneinander getrennt gehalten, damit sie sich nicht verwirren. Vielfach ist die Bauart so, daß 10 Stück à 40 *m* gleichzeitig gefärbt werden können. Die Maschine kann in leichterer oder schwererer Bauart, je nach der zu färbenden Ware, verwendet werden; sie eignet sich für Baumwolltuche, Woll- und Seidenstücke und kann daher als Universalapparat zum Färben bezeichnet werden. Man kann die verschiedensten Färbungen mit ihr ausführen, also z. B. Färben auf Wolle, Beizenfärben auf Baumwolle u. s. w.; nur für Küpenfärberei ist sie nicht geeignet. Schließlich kann man auch sogar in breitem Zustande färben, wenn das Stück in entsprechender Weise angeordnet wird. Nach dem Färben erfolgt das erste Spülen meist auf der Kufe selbst, indem man die Farbflotte ablaufen läßt und durch Wasser ersetzt, wobei während des Zu- bzw. Ablaufens der Haspel zweckmäßig abgestellt wird. Seltener dreht man die Stücke auf den Haspel auf, was zu Unzuträglichkeiten Anlaß geben kann, oder spült sie in einer zweiten Kufe, in die man sie aus der ersten in geeigneter Weise überleiten kann. Für gewisse Fälle werden auch die Farbkufen mit Spülkästen verbunden.

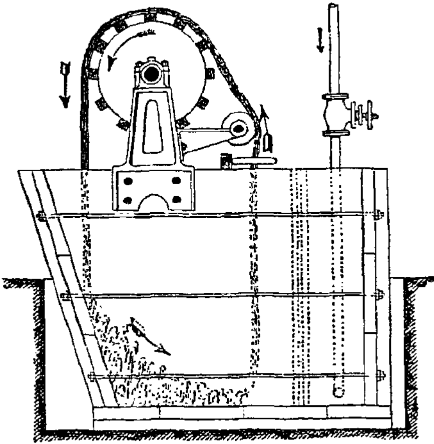


Abb. 18. Haspelkufe.

Neuerdings sind auch Färbemaschinen mit Schaukelbewegung der Färbekufe ausgeführt worden; diese besitzt eine besondere, oben erweiterte Form (*F. P.* 608 764). Solche Maschinen sind hauptsächlich für die Lappenfärberei bestimmt.

Es kann auch die Vorrichtung getroffen werden, daß der Farbtrog auf- oder abwärts bewegt werden kann, was eine einfachere Bedienung des Färbehaspels ermöglicht (*F. P.* 620 391).

Wenn es sich allerdings um das Färben in kurzem Bade handelt, wie dies bei direktziehenden Farben auf Baumwolle und bei Schwefelfarben nötig ist, dann ist diese Färbeart unzweckmäßig, weil das Flottenverhältnis ungünstig ist (etwa 1:20) und das nicht ausgezogene Bad meist verloren geht. Man gibt dann der Breitfärberei den Vorzug, die auch dann angezeigt ist, wenn die Webart der Ware ein Färben im Strang als ungeeignet erscheinen läßt. Dies ist z. B. der Fall bei sehr schweren Stoffen, welche Knickfalten erhalten können, oder bei Stoffarten, die sich zusammenringeln, wodurch die Farbflotte beim Färben im Strang schwieriger eindringen kann.

Das Färben im breiten Zustande kann nach verschiedenen Prinzipien erfolgen. Ein wichtiger Apparat sowohl zum Färben wie zum Beizen ist vor allem der Foulard (auch Paddingmaschine genannt, vom engl. padding = klotzen), der in Bd. III, 760, Abb. 233, abgebildet ist. Auf dem Foulard wird die Ölbeizung vorgenommen für die Türkischrotfärberei, das Beizen in Tonerde, Eisen- und Chromoxyd, das Beizen in Tannin, die Anilinschwarzklotzung, das Naphtholieren für die Naphtholazofärberei u. s. w. Kurz, er ist in der Stückfärberei ein unentbehrlicher Apparat,

der auch in der Appretur zum Stärken Verwendung findet (s. auch Bd. I, S. 555, Abb. 175). Die auf dem Foulard ausgeführte gleichmäßige Durchtränkung eines Gewebes im breiten Zustande bezeichnet man als Foulardieren, Klotzen oder Pflatschen (letzterer Ausdruck wird öfters auf das einseitige Auftragen beschränkt, welches auf der Druckmaschine mittels gravierter Walze erfolgt).

Wird die Klotzmaschine zum Färben gebraucht, was besonders für helle Töne auf Baumwollware mit direkt färbenden Farbstoffen erfolgt, so ist die Anordnung ähnlich. Es wird aber zweckmäßig ein kleiner Farbtrog (Chassis) benutzt, der etwa $2^{1}/_{2}$ *l* Flüssigkeit faßt, die von einem hoch stehenden Behälter zufließt in der Art, daß sie sich über die ganze Breite des Chassis gleichmäßig verteilt und das Niveau durch eine Überlaufrinne konstant bleibt. Auch die Temperatur muß durch eine Heizvorrichtung im Behälter stets auf gleicher Höhe gehalten werden. Für helle Töne geht die Ware nur einmal hindurch und wird in der anschließenden Trockenvorrichtung sofort getrocknet. Bei mittleren Tönen passiert man 2mal, indem man das eine Mal aufrollt und das zweite Mal durch die Hotflue zum Trocknen laufen läßt. Diese Färbeart kommt fast nur für Baumwollware in Frage, da die Wolle infolge ihrer schweren Netzbarkeit und der geringen Affinität der Faser bei mäßiger Temperatur der Farbbäder wenig geeignet erscheint. Doch können auch schließlich Halbwolle, Seide u. s. w. in hellen Tönen in dieser Weise gefärbt werden.

Ein weiterer Färbeapparat zum Färben im breiten Zustande ist der Aufsetzkasten oder Jigger, der besonders in der Baumwollfärberei große Anwendung gefunden hat. Auch dieser kann in verschiedener Ausführung konstruiert werden, die sich je nach dem Verwendungszweck richtet.

Der Jigger (Abb. 19) besteht aus einem Färbetrog mit Leitwalzen und einem Gestell, welches 2 Walzen trägt, auf denen die Ware sich auf- bzw. abwickelt. Die auf der einen Walze aufgewickelte Ware läuft von dieser durch das Farbbad hindurch und wickelt sich auf der gegenüberliegenden Wickelwalze wieder auf. Ist die ganze Stofflage durch das Bad hindurchgegangen, so wird die Bewegung nochmals in umgekehrter Richtung vorgenommen; die vollgewickelte Walze wickelt sich wieder ab und die leere wieder auf. Es wird dies so oft wie nötig wiederholt; helle Farben verlangen weniger Züge als dunkle Töne. Meist können dunkle Farben in 6 Zügen fertiggefärbt werden. Der Stoff läuft also in voller Breite durch das Färbebad; seine Spannung läßt sich durch eine einfache Bremsvorrichtung regulieren.

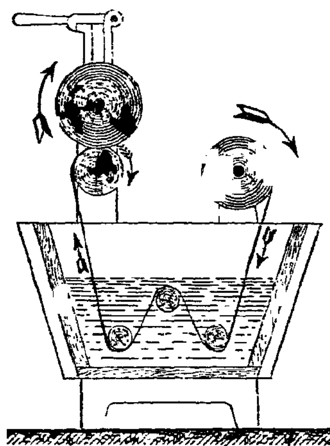


Abb. 19. Aufsetzkasten, Jigger.

Durch entsprechende maschinelle Konstruktion kann man auch erreichen, daß die Stoffgeschwindigkeit im Bade konstant bleibt, was beim gewöhnlichen Jigger nicht der Fall ist, auch sind neuerdings verbesserte Umstellvorrichtungen angebracht worden (NABHOLZ, *F. P.* 612257).

Man kann natürlich eine Anzahl Jigger miteinander kuppeln. Der eine Jigger dient beispielsweise zum Färben, so daß das Färbebad ständig weiter benutzt werden kann; einen zweiten benutzt man zum Spülen; weiter kann man in einem dritten diazotieren bzw. entwickeln u. s. w. In größeren Anlagen dient meist ein Spüljigger für mehrere Färbejigger; die fertig gespülte Ware kann nach dem Entwässern direkt zum Trocknen gelangen. Beim Färben mit dunklen Farben, insbesondere auch Schwefelfarben, würde die direkte Überführung der gefärbten Ware vom Färbejigger zum Spüljigger einen erheblichen Verlust an Farbstoff bedeuten, der in der mitgerissenen Färbeflotte gelöst ist. In solchen Fällen wird der Jigger zweckmäßig mit einer Quetschwalzenvorrichtung versehen, welche den Zweck hat, aus der gefärbten Ware den Überschuß an Farbflotte auszupressen, die dann wieder in den Färbejigger zurückfließt.

Übrigens werden die Jigger auch so konstruiert, daß sie mit doppeltem Quetschwalzenpaar versehen sind; die Ware wird durch diese zunächst ausgepreßt, bevor sie sich auf den Wickelwalzen aufrollt. Durch diese Vorrichtung wird eine bessere Durchdringung der Ware erreicht, aber natürlich eine kompliziertere und daher teurere Bauart bedingt. Für viele Fälle genügt der einfache Jigger ohne Quetschwalzen. Für gewisse Schwefelfarben, bei denen ein Färben unter der Flotte nötig sein kann, werden auch Unterflottenjigger gebaut, bei denen die Auf- und Abrollung der Ware unter dem Flottenspiegel stattfindet. Für Indanthrenfärberei baut die Maschinenfabrik G. OBERMEYER, Plauen i. V., einen Jigger mit Porzellankufe und Ebonitwalzen.

Zum Färben der Halbseide wird zwecks besserer Durchdringung der meist spröden Gewebe mitunter auch die Anordnung getroffen (*D. R. P.* 173876), daß, bevor das Gewebe in die Flotte tritt, es durch Düsen bespritzt wird, welche die Farbflotte zerstäuben. Natürlich muß hierfür eine entsprechende Pumpvorrichtung vorhanden sein, welche diese Zerstäubung bewirkt, was eine immerhin wesentliche Verwicklung des Färbeapparates darstellt.

So einfach und übersichtlich sich auch das Färben auf dem Jigger gestaltet und so unentbehrlich daher dieser Apparat in der Glattfärberei der Baumwollgewebe ist, so ist doch seine Leistungsfähigkeit beschränkt, da kaum mehr als 6 Stücke zu 40 *m* in 1^{h} gefärbt werden können. Kleine Lieferungen in verschiedenen Nuancen können

vorteilhaft nur auf dem Jigger gefärbt werden; sobald es sich aber um bedeutende Produktion in Stapelnuancen handelt, wird man zu den Continue-Färbemaschinen greifen, welche für Großbetriebe bestimmt sind.

Wie schon erwähnt, kommt die Continuefärberei hauptsächlich für Stapelnuancen in Betracht; außer der Indigofärberei, die gesondert besprochen werden muß, wird sie für Grau, Schwarz, Dunkelblau, Alizarinrot und Pararot verwendet. Die Schwarzfärberei geschieht in Anilinschwarz, welches bei Geweben vielfach als Oxydationsschwarz auf dem Oxydationsapparat nach PREIBISCH erzeugt wird; außerdem wird billigere Ware oft in direkten Farben (Columbiaschwarz FF, Diaminschwarz C u. s. w.), ferner auch in Schwefelschwarz kontinuierlich gefärbt.

Eine Färbemaschine für Direktschwarz besteht aus 3–4 Rollenkufen, in denen das warme Färbebad enthalten ist, u. zw. in einer solchen Konzentration, daß die Ware aus der letzten Kufe direkt in der gewünschten Tiefe und Farbe gefärbt herauskommt. Mittels eines Quetschwalzenpaares wird das Gewebe möglichst von der Farbflotte befreit; an die eigentliche Färbemaschine schließt sich dann noch eine Waschvorrichtung an, um den überschüssigen, nicht fixierten Farbstoff zu entfernen, was ebenfalls breit erfolgt; dann wird getrocknet. Alle diese Maschinen können hintereinander geschaltet werden, so daß das auf der einen Seite eintretende ungefärbte Gewebe auf der andern Seite gefärbt und trocken herauskommt und direkt zur Appretur gelangen kann. Die Produktion auf diesen Maschinen ist ganz erheblich, und es können bequem 1000 *m* in 1 h gefärbt werden.

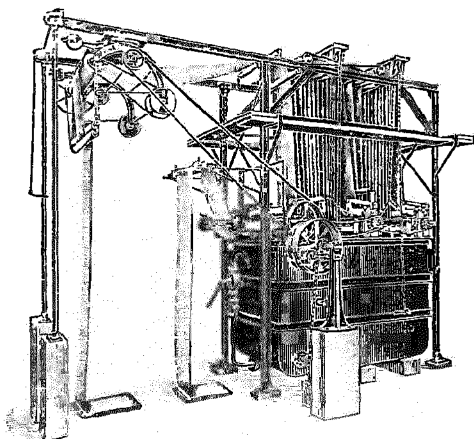


Abb. 20. Indigoküpe der ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. Sa.

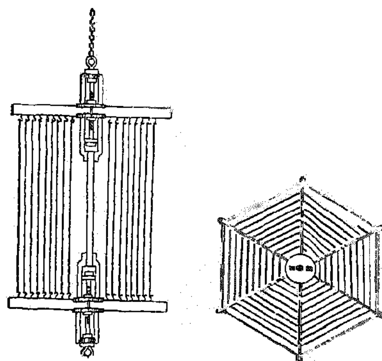


Abb. 21. Sternreifen zum Färben auf der Indigoküpe.

Natürlich kann eine ähnliche Einrichtung zum Färben von Schwefelschwarz dienen; es sind nur der Ansatz der Färbebäder und die Färbebedingungen entsprechend abzuändern.

Weiter sei beigefügt, daß die Fixierung der Beizen, das sog. Degummieren, auf ähnlichen Continuemaschinen erfolgt. Die auf dem Foulard aufgetragenen Beizsalze werden nach dem Trocknen in der Hotflue meist durch kurzes Dämpfen oder Verhängen fixiert und dann in der Degummiermaschine auf der Faser vollkommen unlöslich niedergeschlagen, indem man die Ware durch alkalische Bäder (Kreide, Phosphat, Silicat u. s. w.) durchzieht.

Eine eigenartige Continuefärberei ist die Indigofärberei, welche dadurch charakterisiert ist, daß nach erfolgter Färberei eine Oxydation an der Luft erfolgen muß, um die Leukoverbindung zum Farbstoff zu oxydieren.

Außer der Färbekufe mit einem eingesenkten Rollenrahmen, durch den das Gewebe in breitem Zustande hindurchgeht, und einer Ausquetschvorrichtung zum gleichmäßigen Auspressen der gefärbten Ware ist noch ein Luftgang notwendig, d. h. ein über oder hinter der Kufe angeordnetes Rollensystem, um das Vergrünen, d. i. die Oxydation, zu bewirken (Abb. 20).

Handelt es sich um geringe Produktion oder wird das Färben anderer Küpenfarben als Indigo beabsichtigt, so erfolgt das Färben ebenfalls im breiten Zustande auf dem sog. Sternreifen (Abb. 21) in der Tauchküpe. Hierfür werden die Gewebe mittels Häkchen, die vom Sternreifen getragen werden, spiralförmig angeordnet und dann in die Färbeküpe eingetaucht. Nach einiger Zeit werden sie herausgezogen, an der Luft zur Oxydation hängen gelassen, dann wieder eingetaucht u. s. w., bis die gewünschte Tiefe erreicht ist. Das Färben auf dem Sternreifen ist natürlich umständlich, für schwere Ware, die auf der Continueküpe nicht genügend durchgefärbt wird, aber kaum zu entbehren.

Das Färben der schweren Wolltuche, das ebenfalls im breiten Zustande erfolgt, wird entweder von Hand mittels Hakens bewirkt oder in größeren Anlagen mittels eines Unterflottenhaspels, der nach Jiggerart konstruiert ist, oder auch mit modernen Breitblaumaschinen, die z. B. von KRANTZ, Aachen, LAMBERT SCHWARZ, Aachen, oder WAGNER & HAMBURGER, Görlitz, gebaut werden.

Eine Oxydation nach dem Färben benötigen auch gewisse Schwefelfarben, insbesondere Blau; auch bei diesen ist also beim Continuefärben ein Luftgang nötig, um die Entwicklung der Farbe zu erreichen.

Bei Kupplungsfarben ist ebenfalls ein Luftgang notwendig; dieser hat in diesem Falle den Zweck, zu bewirken, daß die Kupplung zwischen Phenol und Diazoverbindung zu Ende geführt wird, bevor das Gewebe zum Waschen gelangt. Bei Großproduktion für Pararot wird man sich also einer Continuemaschine bedienen, die folgende Teile besitzt: 1. Klotzvorrichtung für das Naphthol: 2. Trockenvorrichtung (Hotflue) für die geklotzte Ware; 3. Abkühlungsvorrichtung der trockenen Ware; 4. Färbefoulard für die Diazolösung; 5. Luftgang, um die Kupplung zu vollenden; 6. Breitwaschvorrichtung; 7. Breitseifkufe und Spülvorrichtung; 8. Trockentambour für die fertige Ware. Eine ähnliche Einrichtung kann auch für α-Naphthylaminbordeaux dienen.

Zum Continuefärben von Anilinschwarz sind folgende Apparate nötig: 1. Foulard zum Klotzen in Anilinschwarz; 2. Trocken- und Oxydationsvorrichtung; 3. Chromierkufe; 4. Waschvorrichtung. An die Waschvorrichtung wird man dann gegebenenfalls noch direkt die Trockenvorrichtung anschließen können.

Im vorstehenden sind die wichtigsten Färbeapparate für die Stückfärberei beschrieben worden; doch sind es natürlich nicht alle, und gegebenenfalls wird man für spezielle Zwecke noch zu anderen Vorrichtungen greifen müssen.

So stellt man schattierte Färbungen (Ombrés) auf dem Färbewege her, indem man beim Färben auf einer Sternreifvorrichtung die Farbbrühe während des Färbens allmählich abfließen läßt, so daß die unteren Teile sich dunkler als die oberen färben (Tauchverfahren). Mehrfarbige Färbungen können auf dem Klotzwege erhalten werden (*D. R. P.* 177 276), ferner durch Zerstäuben von Farbstofflösungen (Cadgène) oder mittels anderer passender Methoden.

Ist die Ware fertig gefärbt, so muß sie, soweit dies nicht bereits auf den Färbeapparaten geschehen ist, von der überschüssigen Farbe oder dem Farblack befreit werden, also geläutert und gewaschen werden. Bei hellen Färbungen wird dies meist unnötig sein, da der gesamte Farbstoff von der Faser zurückgehalten wird; bei dunklen Farben und insbesondere bei Beizenfärbungen muß aber eine kräftige Behandlung einsetzen, um die Ware vollkommen zu reinigen, da sonst der überschüssige Farblack abrußende Färbungen ergeben würde.

Das Waschen selbst erfolgt entweder im Strang auf den Haspelwaschmaschinen oder den Clapots, wobei entweder jedes Stück einen einzelnen Schlauch bildet oder durch Verbinden einer Anzahl solcher kontinuierlich gewaschen werden kann. Für schwere Wolltuche haben sich auch Clapotwaschmaschinen eingeführt, welche geriffelte Walzen besitzen, wodurch die Reinigungsoperationen besonders kräftig werden (Erbauer Hemmer, Aachen). Auch hier wird sich selbstredend die Auswahl der Maschine nach dem zu behandelnden Stoff richten; leichte und empfindliche Stoffe müssen auf leichten, schwere Stoffe können dagegen auf schweren Maschinen behandelt werden, wenn die Bindungsart der Gewebe dies ohne Schädigung zuläßt.

Weiter können natürlich auch Breitwaschmaschinen Verwendung finden; solche sind hauptsächlich dann angezeigt, wenn das Färben in breitem Zustande erfolgte, so daß sie direkt an die Färbeapparate angeschlossen werden können. Es kann aber auch das Färben breit erfolgen und das Waschen im Strang; dies ist z. B. vielfach der Fall bei Indigofärbungen und bei Pararot.

Die in der Färberei benutzten Waschapparate für Stückware unterscheiden sich nicht wesentlich von denen, die in der Druckerei bereits besprochen wurden (vgl. d.), so daß auf diese Kapitel verwiesen werden kann.

Die Entwässerung nach dem Waschen erfolgt vielfach in breitem Zustande durch Quetschwalzen mit Spritzvorrichtung, in denen das Gewebe auf etwa 100% entwässert wird und von denen es direkt auf die Trockenvorrichtung läuft. In vielen Fällen wird zum Entwässern geschleudert (Abb. 22), wobei jedes Stück, zu einem Bündel zusammengelegt, in die Zentrifuge kommt. Natürlich muß nach dem

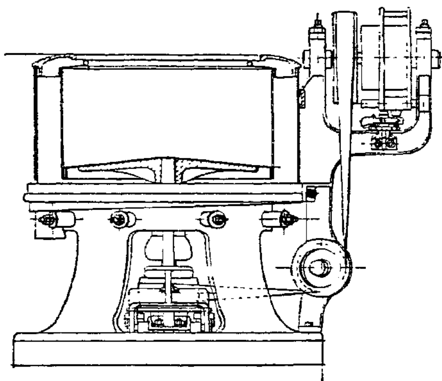


Abb. 22. Schleudervorrichtung von C. G. Haubold jr., G. m. b. H.

Schleudern das entwässerte Stück dann wieder gebreitet werden, was entweder von Hand oder mittels entsprechender Ausbreitvorrichtungen (z. B. System BIRCH) geschieht.

Das Ausbreiten wird vermieden, wenn man die Breitschleuder benutzt oder neuerdings Absaugemaschinen. Diese bestehen aus einem Saugkörper, der einen Schlitz trägt, über welchen das zu entwässernde Gewebe geführt wird; der Saugkörper wird in geeigneter Weise evakuiert, wodurch ein Absaugen des im Gewebe enthaltenen Wassers erfolgt. Die Entwässerung des Stoffes kann auch mittels einer Absaugevorrichtung, aus durchlöcherten Platten oder Zylindern bestehend, erfolgen (vgl. *F. P.* 606 659).

Andere Entwässerungsvorrichtungen benutzen auch komprimierte Luft; doch sind die letztgenannten Vorrichtungen verhältnismäßig selten in Gebrauch.

Das Trocknen der gefärbten Ware kann nach den verschiedensten, bereits in der Appretur beschriebenen Methoden erfolgen: durch Trocknen an der Luft, in Warmhängen mit Dampfheizung oder Feuerung, in der Hotflue, auf dem Trockenzylinder oder Tambour, endlich auch auf dem Spannrahmen.

Die benutzte Trockenvorrichtung wird sich nach der örtlichen Einrichtung richten, dann auch nach der Gewebeart, der Faserart und der Färbung. Die Trockenzylindermaschinen sind wohl die leistungsfähigsten Trockenvorrichtungen und werden daher soviel wie möglich gebraucht; ihre Nachteile sind, daß sie die Gewebe längen und daß gewisse Farben durch allzu große Hitze sich verändern. Meist kehrt allerdings die ursprüngliche Farbe nach dem Abkühlen wieder zurück; jedoch erhält man die frischesten Farben auf denjenigen Trockenvorrichtungen, welche bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten.

Für Gewebe, die auf eine bestimmte Breite gebracht werden sollen, ferner zur Geraderichtung der Fäden benutzt man die Spannrahmmaschine; für leichtere Wollgewebe dient vielfach der Palmer u. s. w. Nach dem Trocknen endlich kommen die verschiedensten Ausrüstungsoperationen, die äußerst mannigfaltig sind und die eigentliche Appretur bilden (Bd. I, 552).

Die Baumwollgewebe werden vielfach auf Stärkemaschinen (Paddingmaschinen) durch Appretmassen gezogen und dann verschiedenen mechanischen Operationen unterworfen, welche bezwecken, die Stoffoberfläche zu verändern, und namentlich das Kalandern, Mangeln, Gaufrieren u. s. w. betreffen. Bei Wollstoffen ist die Behandlung natürlich auch von der Stoffart abhängig; je nachdem man es mit leichten Damenstoffen, mit schweren Herrenstoffen oder Militärtuch zu tun hat, werden sich eben die Ausrüstungsoperationen entsprechend ändern. Es soll aber besonders auf das Carbonisieren (s. d. und Bd. I, 559) und Walken (Bd. I, 568) hingewiesen werden, Operationen, die öfters an gefärbten Tuchen ausgeführt werden und dann selbstredend eine widerstandsfähige Farbe voraussetzen (s. auch Appretur, Bd. I, 552). Zum Läutern und Entfetten der gefärbten bzw. gewalkten Ware dient vielfach noch Walkerde. Eine weitere, für Wollgewebe eigentümliche Appreturoperation ist das Dekatieren (Bd. I, 564), welches meist durch Dämpfen erfolgt. An nasser Ware ausgeführt, trägt es vor dem Färben den Namen Krabben oder Fixieren, nach demselben Potting. In letzterem Falle müssen die Farben pottingecht sein und dürfen hellfarbige oder weiße Fasern nicht anfärben.

Wollfärberei.

Die Färberei der Wolle kann in den verschiedensten Bearbeitungszuständen dieser Faser erfolgen, also in losem Zustande, im Kammzug, in Wickelform (Cops und Kreuzspulen), in Garn und als Stückware. Die mechanischen Mittel müssen dem zu veredelnden Material angepaßt sein; in chemischer bzw. färberischer Hinsicht bleiben aber die Verfahren dieselben. Die Wollfärberei ist durch große Einfachheit ausgezeichnet, da viele Farbstoffe die Wollfaser in schwach saurem Bade bei Siedehitze direkt und für viele Verwendungszwecke genügend echt anfärben. Für die Echtfärberei dienen vornehmlich Beizenfarben, die auf Vorbeizen (Tonerde-, Chrom-, Eisen- und Zinnbeizen) zweibadig gefärbt werden oder nach dem Entwicklungsverfahren, wenn angängig, einbadig benutzt werden. In neuester Zeit werden auch Chromkomplexverbindungen der Beizenfarbstoffe (o-Oxy-azofarbstoffe), wie z. B. Neolanfarbstoffe, Palatinechtfarbstoffe, aus saurem Bade echtfarbig gefärbt. Sie zeigen gegenüber den Beizenfarbstoffen in der Regel lebhaftere Nuancen. Ferner spielt die Küpenfärberei, insbesondere die Indigofärberei, für das Färben der Wolle eine wichtige Rolle.

Bevor aber die Faser zum Färben gelangt, muß sie verschiedene Wasch- und Reinigungsoperationen durchmachen, damit sie die Färbung gleichmäßig annimmt, und dies umsomehr, als die Wollfaser überhaupt schwer netzbar ist. Lose Wolle wird mit lauem Wasser entschweißt, dann mit Kaliseife und Soda in Waschkufen oder auf dem Leviathan entfettet und schließlich vor dem Färben unter Zusatz von etwas Ammoniak gut angenetzt; klettenhaltige Wollen werden vielfach carbonisiert. Bleichen ist selten — bei gelben Wollen — notwendig. Es geschieht mit angesäuerter Bisulfitlösung. Wollgarne müssen vielfach — am besten auf einem Steckrahmen — in kochendem Wasser gebrüht und stets mit Seife (5%) und Soda (3%) bei gelinder Wärme (30—40°) entfettet werden. Strick- und Strumpfgarne, die für Schwarz bestimmt sind, werden mitunter erst nach dem

Färben entfettet. Die Entfettung wird auf der Barke oder auch auf entsprechenden Stranggarnentfettungsmaschinen (HAUBOLD, Chemnitz) vorgenommen. Für helle Farben muß das Garn darauf gebleicht werden, u. zw. entweder in einer Schwefelkammer oder auf nassem Wege mit angesäuerter Bisulfitlösung (100 *l* Wasser, 3 *l* Bisulfit [40° *Bé*], 400 *cm*³ H_2SO_4 [60° *Bé*]), bzw. Hydrosulfit oder alkalischem Wasserstoffsuperoxyd.

Für die Erzeugung von Seidenglanz wird das Wollgarn vor, selten nach dem Färben mit Chlorsodalösung behandelt (100 *l* H_2O, 3 *l* Chlorsoda [7° *Bé*], 300 *cm*³ H_2SO_4 [66° *Bé*]), wodurch auch Eingehen bei Strumpf- und Wirkwaren verhindert wird.

Wollstückware wird vor dem Färben in der sog. Vorappretur gereinigt. Viele Wollstoffe, wie Merinos, Kaschmirs, Wollmusseline u. s. w., müssen nach dem Entschlichten durch eine Passage im warmen Wasser und Aufrollen unter Druck fixiert und dann wie Garne mit Seife und Soda entfettet werden. Nur für Schwarz darf die Entfettung in Wegfall kommen. Zum ev. Bleichen dient auch hier Bisulfitlösung oder Wasserstoffsuperoxyd (1 *l* H_2O_2 3%, 5 *l* H_2O, ¼ *l* NH_3). Leichte Kammgarnware macht vor dem Färben folgende Operationen durch: Sengen, Entschlichten und Fixieren, Entfetten mit Seife und Soda, Waschen; nach dem Färben wird gewaschen, gekrabbt, gerahmt, geschoren; schwere Walkware wird entgerbt, d. h. mit Seife und Soda entfettet, gewaschen, geschleudert und, wenn nötig, carbonisiert. Sind Baumwolleisten vorhanden, so müssen diese vor dem Einlaufen in den Carbonisierofen mit einer mit Kreide verdickten Lösung bestrichen werden. Nachher wird kurz gespült, dann mit Soda entsäuert und wieder gespült. Nun folgt bei Walkware das Walken mit Seife und Soda, bis das vorgeschriebene Eingehen in Länge und Breite erreicht und das Gewebe gleichmäßig wollig und dicht geworden ist, darauf Waschen, zweckmäßig unter Ammoniak- oder Sodazusatz, ev. auch unter Verwendung von Walkerde, schließlich Spülen und Schleudern. Glattes Walktuch wird nach diesen Operationen noch zweimal gerauht, gerahmt, geschoren, durch die Muldenpresse passiert, hydraulisch gepreßt und dekatiert. Nun kommt die Ware zum Färben (sog. Stückfärberei). Schließlich wird sie gewaschen, auf dem Spannrahmen getrocknet, geschoren und wiederholt gepreßt. Ganz ähnlich werden auch in der Wolle gefärbte Walktuche behandelt.

Direkte Wollfärberei.

Unter dieser Bezeichnung sollen alle die Färbeverfahren zusammengefaßt werden, bei denen die Färbung der Wolle mit Hilfe geeigneter Farbstoffe ohne weiteres im wässerigen, erhitzten Bade stattfindet. Um das Aufziehen zu erleichtern, werden verschiedene Zusätze: Salze, Säuren u. s. w. gegeben. Je nach deren Natur kann man dann weiter folgende Unterabteilungen unterscheiden:

1. Das Färben in saurem Bade;
2. das Färben in schwach saurer Flotte;
3. das Färben in neutralem Bade;
4. das Färben in schwach alkalischer Flotte.

1. Das Färben in saurem Bade. Diese Färbeart ist am meisten gebräuchlich, da sie sich für eine große Anzahl von Farbstoffen verwenden läßt; sie ist für die Wollfaser am zuträglichsten und in der Ausführung am einfachsten. Sie ist anwendbar für alle sog. sauren Farbstoffe. Um das Ausfärben der Bäder zu erleichtern, werden verschiedene Zusätze gemacht; Schwefelsäure bzw. Natriumbisulfat (Weinsteinpräparat) und Glaubersalz sind die häufigsten; ferner werden auch schwächere Säuren, wie Essigsäure oder Ameisensäure, selten Milchsäure verwendet, sowie Ammoniumacetat, Ammoniumoxalat und seltener Ammoniumsulfat. Die Schwefelsäure soll die Farbstoffsäure in Freiheit setzen, so daß sie mit der durch Hydrolyse veränderten Wollsubstanz in Verbindung treten kann. Das Glaubersalz hat den Zweck, ein zu rasches Aufziehen zu verhindern, also gewissermaßen die Wirkung des Säurezusatzes zu mildern bzw. die Ionisation im Färbebade zu verringern. Hierdurch wird eine gleichmäßigere Färbung und insbesondere eine bessere Durchdringung des Fasermaterials erzielt.

Die gebräuchlichsten Mengen sind 10% Glaubersalz, krystallisiert (bzw. zur Hälfte calciniert), und 4% Schwefelsäure bzw. 10% Weinsteinpräparat vom Wollgewicht; doch können diese Zusätze in gewissen Grenzen geändert werden. Man beschickt also das Färbebad mit der nötigen Farbstoffmenge, die man vorher zweckmäßig aufgelöst hat (etwa 1—2% für eine mittlere Färbung; 3% für Rot, 6—8% für Schwarz), der angegebenen Säuremenge sowie Glaubersalz, geht mit der gut genetzten Wolle je nach Umständen warm oder heiß ein, treibt nach und nach zum Kochen und färbt etwa ¾—1½^h bei Kochhitze aus. An Stelle von Glaubersalz kann auch zur Not Kochsalz verwendet werden; doch wird dieses Salz in der Wollfärberei selten verwendet.

Hat man es mit gut egalisierenden Farbstoffen zu tun, so kann man in das bereits heiße Färbebad mit der Wolle eingehen bzw. auch solche Farbstoffe zum Nuancieren der bereits gefärbten Wolle

direkt dem Färbebade zusetzen. Verschiedene Vorsichtsmaßregeln sind dagegen für schwer egalisierende Farbstoffe erforderlich. Bei diesen ist es ratsam, die Glaubersalzmenge zu erhöhen (20—100%) und die Säuremenge zu vermindern (1%) bzw. diese Zutaten in verschiedenen Zwischenräumen zuzugeben. Oder man kann das Färbebad mit 20% Glaubersalz und 3% Essigsäure ansetzen, zum Kochen treiben, wobei der Farbstoff langsam und gleichmäßig auszieht, und dann 1—2% Schwefelsäure zugeben und weiter kochen, bis das Bad erschöpft ist. Ein weiteres Verfahren besteht darin, ohne Säure zu färben. Das Bad wird mit 20% Glaubersalz und 5—10% Ammoniumacetat[1] angesetzt; man geht bei nicht zu hoher Temperatur ein, treibt langsam zum Kochen und kocht, bis die Ausfärbung beendet ist. Beim Kochen wird das Ammoniumacetat dissoziiert und das Bad nach und nach sauer, wodurch ein langsames, gleichmäßiges Aufziehen bewirkt wird. Zum Schluß kann man noch etwa 2% Essigsäure oder 1% Schwefelsäure zugeben. Dasselbe Färbeverfahren eignet sich ebenfalls für Farbstoffe, deren Farbsäure unlöslich ist und infolgedessen im sauren Färbebade gefällt werden würde (z. B. Indulinsulfosäuren). Man erhielte so schipprige Färbungen, während man nach dem erläuterten Verfahren gleichmäßige Töne erzielt. Da die Affinität der Wolle mit der Temperatur rasch wächst, wird man auch dadurch eine gleichmäßigere Färbung erreichen, daß man kalt ins Färbebad eingeht, langsam innerhalb 1—1½h zum Kochen treibt und etwa 1½h kochend färbt. Diese Färbeart empfiehlt sich auch bei dichter, schwerer Wollstückware, die auf diese Weise viel gleichmäßiger durchgefärbt wird.

Da die Wollfarbstoffe vielfach vollständig ausziehen, läßt man öfter das Färbebad nach dem Färben weglaufen. Eine wesentliche Dampfersparnis kann allerdings erzielt werden, wenn auf altem stehenden Bade weiter gefärbt wird, wobei man in die etwas abgekühlten Bäder mit einer frischen Partie eingehen kann. In diesem Fall müssen aber die Zusätze verringert werden; man begnügt sich meistens mit ¼ der ursprünglichen Zusätze. Auf altem Bade wird auch gefärbt, wenn die Bäder nicht vollkommen ausgezogen werden; erfahrungsgemäß egalisieren viele saure Farbstoffe auf altem Bade besser als auf frischem Bade.

Dann sei bemerkt, daß bei Material, welches sauer gewalkt oder carbonisiert und nachher nicht entsäuert wurde (z. B. Kunstwolle, Hutstumpfen), ein Säurezusatz zum Färbebad meist unnötig ist; man gibt nur nach Bedarf etwas Präparat oder Säure zu.

Bezüglich der zum Färben nötigen Wassermengen rechnet man im allgemeinen für 50 *kg* lose Wolle etwa 1500 *l* Wasser, für 50 *kg* Wollgarn etwa 1750 *l* und für 50 *kg* Wollstückware bis zu 2500 *l*. Das Flottenverhältnis ist also etwa 1:30 bis 1:50. Beim Färben auf Apparaten wird die Wassermenge, wie in der Apparatenfärberei schon ausgeführt wurde, ganz erheblich vermindert; sie hängt wesentlich vom System des Färbeapparates ab, insbesondere, ob nach dem Packsystem oder Aufstecksystem gearbeitet wird. Daß bei dieser Färbearbeit nur säurebeständiges Material gebraucht werden kann, wurde auch schon erwähnt. Bezüglich des Färbens im blanken Kupferkessel sei darauf hingewiesen, daß helle Töne hierbei getrübt werden können. Man vermeidet den schädlichen Einfluß des Kupfers durch Zusatz von etwa 20 *g* Rhodanammonium pro 100 *l* Wasser.

Es kann eine ausführliche Besprechung aller im Handel vorkommenden Farbstoffe hier nicht erfolgen, und es muß für Einzelheiten, insbesondere was die verschiedenen Marken anbelangt, auf die betreffenden Farbstoffe im vorliegenden Werk sowie auf die Handbücher der Farbenfabriken verwiesen werden. Immerhin seien aus den verschiedenen Farbtönen die wichtigsten sauren Farbstoffe hier verzeichnet.

Gelbe Farbstoffe: Naphtholgelb S, Tartrazin, Flavazin, Echtgelb, Säuregelb, Metanilgelb, Viktoriagelb, Chinolingelb, Supramingelb, Kitongelb, Kitonechtgelb 3G, RN u. a. m.

Orange Farbstoffe: Orange II, N, IV, Brillantorange, Kitonechtorange G, R u. s. w.

Rote Farbstoffe: Ponceau, Wollscharlach, Viktoriascharlach, Brillantponceau, Brillantcroceine, Roccellin, Azorubin, Naphtholrot, Amaranth, Bordeaux, Lanafuchsin, Brillantlanafuchsin, Säurefuchsin, Säurerhodamine, Echtsäure-eosin, -phloxin, -fuchsin, Kitonrot, Kitonlichtrot, Kitonechtrot u. a. m.

Violette Farbstoffe: Säureviolett, Echtsäureviolett, Viktoriaviolett, Guineaechtviolett u. a. m.

Blaue Farbstoffe: Azosäureblau, Naphthalinblau, Patentblau, Cyanin, Cyanol, Azowollblau, Azoechtblau, Wollblau, Neptunblau, Wasserblau, Säurecyanin, Indigoersatz, Indulinblau, Echtblau, Indigocarmin, Kitonechtblau, Neolanblau, Wollechtblau u. s. w.

Grüne Farbstoffe: Säuregrün, Lichtgrün, Neptungrün, Wollgrün, Alkaliechtgrün, Naphthalingrün, Guineagrün, Cyanolgrün, Kitonechtgrün u. s. w.

Schwarze Farbstoffe: Am zahlreichsten sind die schwarzen Farbstoffe vertreten, die in Hunderten von Marken geführt werden: Naphthylaminschwarz, Naphtholblauschwarz, Naphtholschwarz, Palatinschwarz, Agalmaschwarz, Säureschwarz, Brillantschwarz, Azosäureschwarz, Amidonaphtholschwarz, Guineaschwarz, Wollschwarz u. v. a. m.

Braune und graue Töne können zwar auch mit einheitlichen Farbstoffen gefärbt werden (z. B. Nigrosin R, G, B für Grau, Echtbraun für Braun u. s. w.); man braucht aber für das Färben der Modefarben meistens ein Gemisch dreier gut egalisierender Farbstoffe: Gelb, Rot und Blau von ähnlichen Affinitäts- und Echtheitseigenschaften (z. B. Flavazin S, Amidonaphtholrot BB und Cyanin B oder Echtsäuregelb TL, Brillantlanafuchsin BB, Cyanolgrün B u. s. w.).

---

[1] Ammoniumacetat stellt man her aus 13 *l* Essigsäure (30%) und 5 *l* Ammoniak (25%); das Präparat soll schwach alkalisch sein.

Die Auswahl des Farbstoffs hängt nicht nur von dem zu färbenden Material ab, also ob Stückgarn, Teppichgarn, Damenkonfektion u. s. w. zu färben ist, sondern insbesondere auch von den Echtheitsansprüchen, die an das Material gestellt werden, und auch von der Apparatur, auf der das Färben erfolgen soll. Weiter ist zu beachten, ob bei Stückware nicht sog. Effektfäden (Baumwolle, Seide, Kunstseide) vorhanden sind, die bei der Färberei ungefärbt bleiben sollen.

Eine besondere Erwähnung als saure Farbstoffe verdienen die ihrer Echtheit wegen ausgezeichneten Anthrachinonfarbstoffe, wie Alizarin-cyanol, -brillantgrün, -direktblau B, -direktgrün G, -echtblau- und -echtgrün-Marken, -irisole, -saphirole, -cyaningrün, -rubinole, -reinblau, -saphirblau, Brillantalizarincyanine, Cyananthrol, Anthrachinonblau, Alizarindirektfarbstoffe (vgl. Bd. I, 206 ff.) u. s. w., deren Verwendung bei hohen Ansprüchen an Lichtechtheit angezeigt erscheint. Dann sei bemerkt, daß auch eine Reihe direkter Baumwollazofarbstoffe nach dem sauren Verfahren gefärbt werden können; doch werden sie meistens in essigsaurem Bade mit Glaubersalz verwendet.

Auch die Indigosole (s. d.) können zu den Säurefarben gezählt werden; die saure Färbung muß nachträglich zum Küpenfarbstoff durch passende Oxydationsmittel (Nitrit bzw. Bichromat) entwickelt werden (vgl. *D. R. P.* 431 501). Trotz des höheren Gestehungspreises bietet das Verfahren Interesse, weil die wasserlöslichen Estersalze in molekulardispersem Zustande die Faser weit besser durchdringen als die kolloidalen Leukokörper in der Küpenfärberei und daher reibechtere Färbungen entstehen sollen.

Die Neolanfarben (*Ciba*) sind komplexe Metallverbindungen gewisser Azofarbstoffe; sie ergeben in stark saurem Bade (5–6% Schwefelsäure für helle Töne, 8% für dunkle Färbungen) gute Licht- und Walkechtheit, die zum Teil diejenige der Chromentwicklungsfarben erreicht, bei einfacherer Ausführung. Sie zeichnen sich gegenüber den Chromfarbstoffen durch lebhaftere Nuancen aus und ganz besonders durch besseres Egalisieren, so daß sie für Stückfärberei ganz besonders geeignet sind zur Anwendung für bessere Herrenstückware, auch für echte Trikotagen- und Teppichgarne sowie für Webgarne, für welch letztere sonst nur Chromfarbstoffe genügende Echtheit aufweisen.

2. Färben in schwach saurer Flotte. Dieses Färbeverfahren wird besonders für die sog. Resorcinfarben benutzt, welche zur Erzielung der größtmöglichen Lebhaftigkeit nur wenig sauer gefärbt werden dürfen. In neuerer Zeit sind auch Azofarbstoffe auf den Markt gekommen, so die Tuchechtfarbstoffe (s. d.), die essigsauer gefärbt werden und wasch- und lichtechte Töne ergeben.

Man kann sie in essigsaurem Bade (10% Essigsäure) unter Zusatz von Natriumacetat oder Glaubersalz (10%) bei 80° färben; aber die lebhaftesten Töne erhält man, indem man die Ware zunächst mit 2% Weinstein, 2% Alaun und 1–2% Essigsäure (6° *Bé*) $1^1/_2{}^h$ ansiedet, dann auf 40° abkühlt, den Farbstoff zugibt, langsam zum Kochen treibt und etwa $^1/_4$–$^1/_2{}^h$ unterhält, also nicht so lange wie bei den eigentlichen Säurefarben. In einfacherer Weise kann man mit den angegebenen Zusätzen die Wolle ohne vorheriges Ansieden direkt mit der nötigen Farbstoffmenge anfärben. (Für Mittelrot z. B. $1^1/_2$%-Rose-bengale oder Phloxin; für Eosinrot 2–$2^1/_2$% Eosin, Gelb oder Blaustich.) Das erwähnte Färbeverfahren eignet sich für alle Eosin-, Erythrosin-, Phloxin- und Rose-bengale-Marken, ferner für die lichtechteren Rhodamine.

3. Färben in neutraler Flotte. Das Färben von Wolle in neutraler Flotte wird besonders für basische Farben angewendet, die trotz ihrer geringen Echtheit infolge ihrer Ausgiebigkeit für billige Färbungen immer noch in erheblichen Mengen verwendet werden, ferner für einige sulfonierte Farbstoffe (Sulfocyanin- und Alkaliviolettmarken), schließlich auch für substantive Farbstoffe, soweit sie in der Wollfärberei Verwendung finden.

Basische Farben färbt man meist ohne jeglichen Zusatz (selten mit 10% Glaubersalz), nachdem man das Färbebad durch Zusatz von etwas Essigsäure (0,5–1,5 *l* Essigsäure [6° *Bé*] pro 1000 *l* Flotte) entkalkt hat, etwa $^3/_4{}^h$ bei annähernder Kochtemperatur. Bei Auramin, Diamantfuchsin und Diamantgrün überschreite man nicht 70° beim Färben (Auramin wird bei Siedehitze teilweise gespalten). Sind die Färbungen zufällig zu dunkel geworden, so kann man sie durch Essigsäurezusatz und erneutes Kochen leicht etwas abziehen. Für Grüntöne wird mitunter die Wolle vorher noch mit Schwefel gebeizt. Man geht mit der Wolle in ein 40° warmes Färbebad ein, welches für 10 *kg* Faser 1 *kg* Alaun, 2 *kg* Natriumthiosulfat und 400 *g* Schwefelsäure (66° *Bé*) enthält und durch Schwefelabscheidung milchig getrübt ist, und steigert langsam auf 80°, zieht 1^h um und spült nachher gründlich, indem man das letzte Spülwasser schwach ammoniakalisch hält. Diese so gebeizte Wolle benutzt man für satte, lebhafte Nuancen mit Malachitgrün, Solidgrün, Neuviktoriagrün u. s. w.

Die für Wolle geeigneten basischen Farben sind hauptsächlich folgende:

Gelb: Auraminmarken, Thioflavin;
Rot: Fuchsin, Diamantfuchsin, Cerise, Rubin, Juchtenrot, Rhodamine, Safranine;
Violett: Methylviolett 4 R–6 B, Krystallviolett, Äthylviolett;
Blau: Viktoriablau R, Neumethylenblau;
Grün: Malachitgrün, Solidgrün, Brillantgrün;
Braun: Chrysoidin, Bismarckbraun, Vesuvin, Phosphin.

Die meisten Rhodamine und Viktoriablaumarken werden besser als Säurefarben gefärbt, u. zw. sowohl allein wie in Verbindung mit solchen.

Für zarte Schwefelfarben auf Zephir- und Phantasiegarnen werden die basischen Farben auf einem Seifenbade (5% Seife) bei etwa 50–60° gefärbt; dann wird direkt geschleudert und geschwefelt.

Natürlich müssen für diese Verwendung schwefelechte basische Farben benutzt werden, z. B. Auramin, Methylviolett, Krystallviolett, Viktoriablau, Nachtblau, Nilblau u. s. w.

In nahezu neutralem Bade werden auch die substantiven Baumwollfarben auf Wolle gefärbt, indem man das Färbebad mit der nötigen Farbstoffmenge und mit 10—20% Glaubersalz und ev. 5% essigsaurem Ammoniak je nach der Tiefe der Färbung ansetzt; man geht bei 60° ein, treibt in 20′ zum Kochen und kocht ³/₄—1ʰ. Ist das Bad nicht genügend erschöpft, so kann ein Zusatz von 2—5% Essigsäure erfolgen.

So können nach diesem Verfahren gefärbt werden: Thioflavin S, Diaminechtgelb, Diaminorange, Diaminechtrot F, Diaminbordeaux B, Diaminreinblau FF, Diamingrün G, B, Diaminschwarz HW, Pyraminorange, Baumwollrot B, ferner auch einige Alkaliviolettmarken (6 B, 4 BN, R) sowie Neutralblau, mit kleinen Abänderungen auch Sulfocyaninmarken, ferner Tuchechtblaumarken. In gleicher Weise eignen sich Baumwollgelb CH, Direktorange, Direktechtrot F, Melantherin HW u. s. w.

Färbevorschriften zum Färben in neutraler Flotte.

Dunkelviolett.	Fuchsin.	Orange.
1¹/₂% Krystallviolett, 1—2% Essigsäure (30%).	0,7% Diamantfuchsin, 5% Glaubersalz kryst., 1% Essigsäure, 1ʰ bei 80—90° färben.	1¹/₂% Auramin II, 0,5% Rhodamin B, 1% Essigsäure.
Schwarz mit Nerol.	**Blau mit Sulfoncyanin.**	**Rot mit Anthracenrot.**
7% Nerol, 10% Glaubersalz, 5% Essigsäure, 1—1¹/₂ʰ kochend färben.	4% Sulfoncyanin G, 5% Ammoniumacetat, 1ʰ nahe bei der Kochhitze färben.	3% Anthracenrot, 20% Glaubersalz, 1ʰ kochen, dann: 3% Essigsäure und noch ¹/₂ʰ kochen.

4. Färben in alkalischem Bade. Das Färben der Wolle in schwach alkalischer Flotte hat nur Bedeutung für eine geringe Anzahl von Farbstoffen, nämlich für sämtliche Alkaliblaumarken sowie Methylalkaliblau. Die Farbsäuren sind nämlich in verdünnter Säure unlöslich; man muß deshalb in schwach alkalischem Bade färben und die Farbe durch eine Säurebehandlung entwickeln.

Man färbt mit der nötigen Farbstoffmenge unter Zusatz von 2—5% Borax bzw. 1—2% Soda oder 2—3% Ammoniak etwa ³/₄—1ʰ kochend; dann spült man und bringt die kaum sichtbare Färbung in einem sauren Bade, welches mit 1—4% Schwefelsäure angesetzt ist, durch ¹/₄stündiges Umziehen der Wolle bei 70° zur Entwicklung u. s. w. Das Nuancieren kann im Avivierbade (Entwicklungsbad) erfolgen durch Zugabe geeigneter saurer Farbstoffe, z. B. Viktoriablau. Ferner sei bemerkt, daß sich die alkalischen Bäder nicht erschöpfen und daher weiter zu benutzen sind. Die Alkaliblau ergeben Färbungen, die wenig licht- und alkaliecht sind, sich aber durch gute Walkechtheit und insbesondere durch eine Schönheit und Feurigkeit der Töne auszeichnen, die mit anderen blauen Farbstoffen nicht zu erreichen ist, was ihre andauernde Verwendung in der Wollfärberei erklärt.

Mittelblau. 1% Alkaliblau R, 3% Borax 1ʰ kochend färben, dann in frischem Bade: 2% Schwefelsäure; ¹/₄ʰ bei 70° behandeln.

Einbadfärberei mit Metallsalzbehandlung.

Die besprochene direkte Wollfärberei genügt nicht für alle Zwecke der Echtfärberei, und man war daher früher genötigt, für diesen Zweig zur Beizenfärberei zu greifen, die allerdings erheblich umständlicher ist, da sie in zwei verschiedenen Bädern ausgeführt werden muß. Eine Zwischenstellung zwischen der direkten Wollfärberei und der Beizenfärberei nehmen diejenigen Färbemethoden ein, welche die Beizung und das Ausfärben in demselben Bade vornehmen (Einbadverfahren). Sie sind etwas umständlicher als die direkten Wollfärbeverfahren, bedeuten aber gegenüber der eigentlichen Beizenfärberei eine erhebliche Vereinfachung.

Die Einbadfärberei selbst kann nach verschiedenen Methoden erfolgen:

1. Einbadchromier- oder Nachchromierverfahren. Dieses Färbeverfahren, das 1889 aufkam (*M. L. B.*), besteht darin, die im sauren Bade, wie gewöhnlich, angefärbte Wolle mit Bichromat nachzubehandeln, um den Farbstoff bzw. seine Oxydationsprodukte auf der Faser in den echten Chromlack überzuführen.

Ursprünglich wurde das Verfahren nur für Farbstoffe angewendet, deren saure Färbung bereits als solche brauchbar ist (Azorubin, Chromotrope u. s. w.) und durch die Bichromatbehandlung bedeutend abgedunkelt wird, oder deren Walkechtheit dadurch erhöht wird (Tuchrot, Anthracenrot und ähnliche Farbstoffe). Das weitere Studium hat dann gezeigt, daß es zweckmäßig ist, für diese Färbeart eigene Farbstoffe zu erzeugen, deren direkte Färbung vielfach wertlos ist, die aber durch die Nachbehandlung in wertvolle Farblacke übergeführt werden. Im allgemeinen zeigt die Erfahrung,

daß diejenigen Azofarbstoffe für diese Färbeart geeignet sind, welche eine Hydroxylgruppe und eine Azogruppe in o-Stellung zueinander besitzen und vermutlich durch die Metallsalzbehandlung in beständige Komplexsalze (GRANDMOUGIN, *Chem.-Ztg.* 34, 990 [1910]) übergeführt werden. Allerdings dürfte in gewissen Fällen nicht mehr der einfache Farbstoff auf der Faser vorhanden sein; es wird durch die Oxydation das Molekül verändert; so dürften aus α-Naphtholazofarben z. B. Dinaphtholderivate entstehen. Besonders lehrreich ist auch das Beispiel des Chromogens (*I. G.*), d. i. chromotropsaures Natrium, das nahezu farblos anfärbt und durch die Nachbehandlung ein echtes Braun ergibt. Damit die Wolle direkt angefärbt wird, müssen die Einbadfarben im allgemeinen Sulfogruppen enthalten; es können also auch typische Beizenfarben (z. B. Alizarin) durch Sulfurieren in Einbadfarben übergeführt werden (Alizarin SW). Diese entstammen verschiedenen Farbstoffgruppen, sind aber zumeist Azofarbstoffe, u. zw. solche, die sich von o-Aminophenolen ableiten (vgl. Bd. II, 33). Sie kommen vielfach unter Sammelnamen in den Handel: Säurealizarinfarben, Palatinchromfarben, Anthracenchromfarben, Diamantfarben, Eriochromfarben (*Geigy*), Chromechtfarbstoffe (*I. G.*, *Ciba*), Naphthochromfarben (*Ciba*), Omegachromfarben (*Sandoz*) u. s. w.

Die Wolle wird in bekannter Weise mit der nötigen Farbstoffmenge, 10–20% Glaubersalz und 3–5% Schwefelsäure, gefärbt. Nach 1stündigem Kochen wird etwas abgekühlt, je nach der Farbtiefe 1–3% Bichromat vom Wollgewicht zugefügt und schließlich wiederum 1^h gekocht, um die Färbung fertigzustellen.

Bei schwer egalisierenden Farben wird es sich empfehlen, mit 10% Glaubersalz und 2–3% Essigsäure oder Ameisensäure anzufärben und erst später 1–3% Schwefelsäure zum Ausziehen des Bades nachzugeben.

Diese Färbeart eignet sich für Wolle in allen Bearbeitungszuständen und insbesondere auch für die Apparatenfärberei; es muß allerdings ein gut gereinigtes Material verwendet werden, und es empfiehlt sich auch, möglichst weiches Wasser zu benutzen. Daß für die Apparatenfärberei nur leicht lösliche Farbstoffe gebraucht werden können, wurde bereits früher betont. Die Echtheit der so erzeugten Färbungen hängt natürlich wesentlich von den verwendeten Farbstoffen ab, ist aber in vielen Fällen ausgezeichnet. Für Misch- und Modefarben wird man das Dreifarbensystem verwenden; so können graue, braune und Modetöne beispielsweise mit Beizengelb O, Säurealizarinrot G und Alizarinblauschwarz B (*I. G.*) in guter Echtheit gefärbt werden.

Das Anwendungsgebiet der Chromentwicklungsverfahren wird noch dadurch erheblich erweitert, daß sie zum Abtönen und Schönen mit sauren Farben aufgesetzt werden können, welche allerdings der Bichromatbehandlung widerstehen müssen (z. B. Tartrazin, Echtsäureviolett, Patentblau, Tuchechtfarben, Benzyl- und Benzylechtfarbstoffe; für Nachnuancieren in saurem Bade nach Erschöpfung des Chroms auch Neolanfarbstoffe).

Trotzdem dieses Färbeverfahren die Wollfaser etwas angreift, hat es sich in ganz enormem Umfange eingeführt und gehört jetzt entschieden zu den wichtigsten Anwendungen auf dem Gebiete der Wollfärberei.

Vorschriften für Chromierfarbstoffe.

Schwarz.	Dunkelblau.	Dunkelbraun.
8% Diamantschwarz PV, 3% Essigsäure 30%, $^1/_2{}^h$ kochen, dann 2% Schwefelsäure, zum Ausziehen, auf 70° abkühlen, $2^1/_2$% Bichromat zugeben, nochmals $^3/_4{}^h$ kochen.	3% Echtbeizenblau B, 0,25% Patentblau, 20% Glaubersalz, 3% Schwefelsäure 1^h kochen, auf 70° abkühlen, $2^1/_2$% Bichromat, $^3/_4{}^h$ kochen.	3% Säurealizarinbraun RR, 1,2% Beizengelb O, 0,35% Alizarinrot WS, 20% Glaubersalz, 3% Schwefelsäure 1^h kochen, auf 70% abkühlen, 3% Bichromat, $^3/_4{}^h$ kochen.

2. Chromatverfahren. Eine wesentliche Vereinfachung der Nachchromierungsverfahren kann in gewissen Fällen dadurch erreicht werden, daß man dem Färbebade gleich zu Anfang die nötige Menge Chromkali zugibt und in gewohnter Weise durch Zusatz von Essigsäure, Weinsteinpräparat oder Schwefelsäure das Färbebad erschöpft.

Wenn auch dieses Verfahren durch die einfachere Arbeitsweise und das leichtere Abmustern gegenüber der eben beschriebenen Arbeitsweise Vorteile bietet, so muß doch andererseits betont werden, daß der Ausfall beim Färben unsicherer ist, daß die Bäder schlechter ausziehen, die Färbungen

heller ausfallen u. s. w. und insbesondere diese Färbeart auf verhältnismäßig wenige Farbstoffe beschränkt ist. Praktisch gestaltet sich das Verfahren demnach so, daß das Färbebad mit 10% Glaubersalz beschickt wird, der erforderlichen Farbstoffmenge und bis zu 3% Chromkali (im Mittel etwa 1½%); man geht mit der Wolle handwarm ein, treibt zum Kochen und gibt nach ¼stündigem Kochen 5—10% Essigsäure (30%) zu und, falls das Bad nicht genügend ausziehen sollte, bis zu 3% Schwefelsäure.

Als Farbstoffe kommen in Betracht: Beizengelb und Echtbeizengelb, dann die Chromat- und Anthracenchromatfarben, die Monochromfarben, Autochromfarben, verschiedene Palatinchromfarben, Sulfocyanin 5 R und GR extra, weiter Cyananthrol, Anthrachinonblaugrün und Anthrachinonviolett; schließlich die Metachromfarben, welche unter Zusatz von Metachrombeize (chromsaurem Ammoniak) zu färben sind, ferner eine Anzahl Chromechtfarbstoffe (*Ciba*).

3. Fluorchromentwicklung. In gewissen Fällen ist die Chromatentwicklung nicht angezeigt, da die Farbstoffe infolge der Oxydationswirkung eine Veränderung und Trübung erleiden können. Man nimmt dann zur nachträglichen Lackerzeugung Fluorchrom (1—4%).

Mit diesem sind zu entwickeln: Viktoriaviolett, Säurealizarinblau BB, Säurealizarindunkelblau, dann die meisten Gallocyaninfarben (Gallaminblau, Gallocyanin, Cölestinblau, Delphinblau), verschiedene saure Alizarinfarben u. a. m. Sämtliche Chromentwicklungsfarben können mit Fluorchrom entwickelt werden; doch sind die entstehenden Lacke weniger echt als die mit Bichromat entwickelten.

Marineblau. 2% Säurealizarinblau BB, 10% Glaubersalz, 3% Schwefelsäure, bei 50° eingehen, zum Kochen treiben, 1h kochen, abschrecken, dann 2½% Chromfluorid zugeben und wieder 1h kochen.

4. Alaunentwicklung. Die Alaunentwicklung dient fast ausschließlich zur Erzeugung licht- und walkechter roter Töne mit Alizarinrot S, welche man mit Alizarinorange und Alizaringelb nuancieren kann. Man färbt mit 4% Farbstoff, 20% Glaubersalz und 4% Oxalsäure bzw. Schwefelsäure, geht bei 50° ein, treibt zum Kochen und kocht 1h; hierauf gibt man 10% eisenfreien Alaun zu und kocht nochmals ½—1h. Um besonders lebhafte Töne zu erhalten, kann man im Alaunbade mit entsprechenden Säurefarben aufsetzen.

Alizarinentwicklungsrot. 4% Alizarinrot S Pulver, 10% Glaubersalz, 4% Schwefelsäure, 1h kochend färben, dann 10% Alaun und nochmals 1h kochen.

5. Kupfervitriolentwicklung. Gewisse Farbstoffe, wie die Kupferfarben, die Cyperfarben u. s. w., werden nach dem üblichen sauren Ausfärben mit ⅓—3% Kupfervitriol in den Kupferlack übergeführt. Dieses Verfahren dient hauptsächlich in der Stückfärberei. Einige Chromatfarbstoffe werden auch mit 2% Chromkali und 2% Kupfervitriol entwickelt, und bei gewissen Kombinationen von Holzfarben mit Anilinfarben wird auch die Entwicklung mit Eisenvitriol und Kupfervitriol verwendet. In dieser Weise färbt man z. B. Kombinationsschwarz mit einem sauren Wollschwarz und Blauholz (ev. unter Zusatz von Gelbholz), ferner Dunkelblau mit Säure- oder Alkaliviolett und Blauholz. Eine Vereinfachung der Entwicklungsverfahren wird durch Verwendung der schon erwähnten Neolanfarben (*Ciba*) erzielt, welche das Metall organisch gebunden enthalten, wie in dem schon vor längerer Zeit erzeugten Naphtholgrün B.

Das Färben auf Vorbeize.

Für die eigentlichen Beizenfarben (Alizarinfarben und Holzfarben) ist eine Beizung der Wolle vor dem Färben notwendig, um zuerst auf der Faser ein geeignetes Metallhydroxyd bzw. eine unlösliche Verbindung niederzuschlagen (im sog. Ansudbad); das eigentliche Färben erfolgt nach dem Beizen auf frischem Bade, so daß das Färben auf Vorbeize ein Zweibadverfahren darstellt. Diese Ausführungsart ist wesentlich umständlicher als sämtliche bis jetzt besprochenen Färbeverfahren; sie wird aber deshalb gebraucht, weil sie die echtesten Färbungen liefert.

1. Chrombeize. Am wichtigsten ist die Chrombeize, da sie für alle Farben Verwendung finden kann, mit Ausnahme der roten Töne, die zweckmäßiger auf Alaunbeize erzeugt werden. Nach einer vorzüglichen Beizvorschrift verwendet man 3% Bichromat und 2½% Weinstein vom Wollgewicht; man geht mit der gut gereinigten Ware bei etwa 70° ein, treibt zum Kochen und kocht 1½h, wobei sich die mit Chromoxyd gebeizte Wolle grau-grünlich anfärbt. Da der Weinstein teuer ist, werden öfters an seiner Stelle billigere Produkte verwendet. So beizt man auch mit 3% Bichromat und 1% Schwefelsäure, wobei die Bäder allerdings nicht ausgezogen werden; die Wolle kommt braungelb gefärbt heraus; es empfiehlt sich diese Beize hauptsächlich für Farben, bei denen mit der Lackbildung gleichzeitig ein Oxydationsprozeß stattfinden soll (z. B. für nicht oxydiertes Blauholz). Dann gebraucht man auch Oxalsäure, Ameisensäure, Milchsäure (bzw. Milchsäure und Schwefelsäure)

als Reduktionsmittel, weiter Lactolin (milchsaures Kalium), dann Lignorosin (Abfallprodukt der Sulfitcellulosefabrikation) und eine Reihe Ersatzprodukte, die mitunter Phantasienamen (Tartraflavin, Flickolin, Chromredukteur, Chromfixateur, Framolin, ein Abfallprodukt der Gallussäurefabrikation, u. s. w.) tragen, seltener anorganische Reduktionsmittel, wie z. B. schweflige Säure.

Vorschriften für Chrombeizung.

3% Bichromat, 1% Schwefelsäure,	3% Bichromat, 2½% Weinstein,	3% Bichromat, 1½% Oxalsäure,
3% Bichromat, 2½% Milchsäure (50%),	2% Bichromat, 3% Milchsäure, 1% Schwefelsäure,	1½% Bichromat, 2% Ameisensäure (85%),

bei 70° eingehen, zum Kochen treiben und 1½ʰ kochen.

Es sei bemerkt, daß man höchstens 4% Bichromat und 3% Weinstein (für dunkle Färbungen) verwenden darf (dunkle Chrombeize); natürlich muß immer die Stärke der Chrombeize der Tiefe der Färbung entsprechen. Bezüglich der Ausnutzung des Chromalkalis ist die Chromalkali-Ameisensäure am vorteilhaftesten; sie wird insbesondere für das später zu besprechende Einbadverfahren verwendet.

Nach dem Beizen wird gespült und das Färben im essigsauren Bade vorgenommen (1—3 *l* 30%ige Essigsäure auf 1000 *l* Flotte). Man geht mit der Ware kalt ein, treibt in 1ʰ zum Kochen und kocht je nach der Tiefe der zu erzielenden Farbe 1½—2½ʰ. In gewissen Fällen wird man zur Erhöhung der Walkechtheit dunkler Töne nach dem Ausfärben noch eine Nachbehandlung mit Chromkali geben, indem man dem ausgezogenen Färbebade ¼—1% Bichromat zugibt und nochmals ½ʰ kochen läßt.

Das Zweibadverfahren läßt sich für Wolle in den verschiedenen Verarbeitungszuständen verwenden.

Die Farbstoffe, welche auf Chrombeize zu färben sind, gehören entweder zu den Polyoxyanthrachinonfarbstoffen (Alizarinfarbstoffe), den Salicylsäureazofarben (Bd. II, 34), Chinonoximfarben und den beizenziehenden Naturfarbstoffen. Die wichtigeren sind:

Beizengelb, Galloflavin, Resoflavin, Carbazolgelb, Alizarin-gelb, -orange, -rot (sämtliche Teig- und S-Marken), -braun, -bordeaux, -blau, -echtblau, -grün, -cyanine, -cyaninschwarz, -blauschwarz, -schwarz, Anthracen-braun und -blau, Gallein, Cörulein, Brillantalizarinblau und -cyanin, ferner eine Reihe von Säurealizarinfarben, Anthracenchromfarben und Palatinchromfarben, Metachromfarben Chromechtfarben.

Weniger gebräuchlich ist die Chrombeizung mit Chromsesquioxydsalzen (4% Fluorchrom und 2% Oxalsäure). Sie eignet sich z. B. für die verschiedenen Gallocyanine (Prune, Cölestinblau, Brillantdelphinblau u. s. w.) und für gewisse saure Anthrachinonfarbstoffe u. s. w.

Färbevorschriften auf Chrombeize.

Dunkelblau.	Dunkelrotbraun.	Dunkelgrün.
Ansudbad: 3% Bichromat, 2½% Weinstein, bei 70% eingehen, zum Kochen treiben, 1½ʰ kochen, dann spülen.	Ansudbad: 2% Bichromat, 3% Milchsäure (50%), 1% Schwefelsäure, 1½ʰ kochen.	Ansudbad: 3% Bichromat, 2½% Weinstein, ½ʰ kochen.
Färbebad: 10% Alizarincyanin 2 R Teig, 2% Essigsäure kalt eingehen, in 1ʰ zum Kochen treiben und 1½ʰ kochend färben.	Färbebad: 1% Anthracenbraun R, 1% Anthracengelb C, 1% Alizarinorange R, 2% Essigsäure, 1½ʰ kochend färben.	Färbebad: 10% Cörulein A Teig, 2% Essigsäure, 1½ʰ kochend färben.

Chromkali-Ameisensäurebeize. Bei den erwähnten Beizverfahren wird das Bichromat nicht vollständig von der Wollfaser aufgenommen, so daß das Färben im Beizbade infolge Eintretens der Lackfällung ausgeschlossen ist. Beizt man aber mit Bichromat und Ameisensäure, so wird das Bad nahezu wasserklar ausgezogen; es kann daher die Ausfärbung in demselben Bade erfolgen, was eine erhebliche Vereinfachung und Ersparnis darstellt.

Das Verfahren gestaltet sich so, daß die Wolle mit 1½–2% Bichromat und 1½–2% Ameisensäure (85%) durch 1½–2stündiges Kochen gebeizt wird; man läßt etwas abkühlen (60–70°), gibt dann den nötigen Farbstoff hinzu und färbt durch 2stündiges Kochen fertig, indem man noch nach und nach 2% Ameisensäure (85%) zum vollständigen Ausziehen zufügt. Die Einbadfärberei auf Vorbeize kann auch in der Art durchgeführt werden, daß man die Ware mit 1½% Bichromat, 3% Milchsäure und 1% Schwefelsäure beizt; dann wird auf 50° abgekühlt, mit Ammoniak neutralisiert, der Farbstoff zugegeben und in üblicher Weise kochend fertig gefärbt, indem man nach und nach Essigsäure bis zur Erschöpfung zufügt. Das Bichromat-Ameisensäureverfahren ist, wie ersichtlich, einfacher und stets dann zu empfehlen, wenn der Ausfall derselbe ist wie nach dem Zweibadverfahren. Für das Einbadverfahren eignen sich die meisten der bereits vorgenannten Beizenfarben.

2. Tonerdebeize. Die Tonerdebeize dient vornehmlich zur Erzeugung roter Töne mit den Alizarinrotmarken, wie solche für Uniformtuch und Lieferungsstücke benötigt werden. Ferner wird sie auch noch für gewisse Naturfarbstoffe verwendet.

Färben auf Tonerdebeize. Die Faser wird mit Tonerde gebeizt, indem man sie mit Alaun und Weinstein ev. unter Zusatz von Oxalsäure ansiedet. Für dunkle Farben kann z. B. folgendes Bad Verwendung finden: 10% Alaun, 3% Weinstein und 2% Oxalsäure. Die Ware wird etwa 1½^h gekocht, dann gespült und in frischem Bade mit Alizarinrot ausgefärbt, wozu sich sämtliche Teigmarken eignen. Zum Nuancieren nach der gelben Seite können entweder Holzfarben oder gelbe Azofarben Verwendung finden, zum Abdunkeln Alizarinbordeaux oder Alizarinbraun. Beim Ausfärben wird außer dem Farbstoff noch 2½% essigsaures Calcium und 2% Tannin zugegeben.

Eine wesentlich vereinfachte Färbeweise wird erzielt bei Verwendung des Alaunentwicklungsverfahrens. Es besteht darin, die Alizarinsulfosäuren (Alizarinrot S, 1 WS, 3 WS, 3 S) wie saure Farben mit 4% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz 1½^h kochend anzufärben und dann im gleichen Bade durch Zusatz von 5–10% Alaun, je nach der Tiefe, und einstündiges Weiterkochen zu entwickeln. Für sehr lebhafte Töne muß der rote Lack ev. mit einem echten Säurefarbstoff übersetzt werden, was mit der Alaunentwicklung zusammen vorgenommen werden kann.

3. Eisenbeize. Die Eisenbeize fand früher größere Verwendung in der Blauholzfärberei; doch ist das Eisenschwarz auf Eisenbeize bzw. auf Eisen-Kupferbeize (mit Salzburger Vitriol erzeugt) vielfach durch das Chrom- bzw. Chromkupferschwarz verdrängt worden. Immerhin wird es noch jetzt, da Blauholzchromschwarz leicht grünlich wird, für billige und lichtechte Schwarz gefärbt (vgl. Blauholzfärberei).

Ferner werden auf Eisenbeize vereinzelt noch dunkelgrüne Töne mit Dinitrosoresorcin oder mit Dioxin (Nitroso-2,7-dioxynaphthalin) gefärbt; die Beizung erfolgt dann durch Ansieden mit Eisenvitriol (10–15%) und Weinstein oder Oxalsäure (5%), das Ausfärben in essigsaurem Bade. Übrigens sei bemerkt, daß solche grünen Töne fast immer auf Chrombeize zur Ausführung gelangen. Ferner dient auch Eisenvitriol, manchmal mit Kupfervitriol zusammen, im Ansiede- und Abdunkelungsverfahren beim Färben von Braun mit Holzfarben.

Naturfarbstoffe und Holzfarben.

Eine besondere Erwähnung verdienen die Naturfarbstoffe (s. d. unter Farbstoffe, pflanzliche und tierische, Bd. V, 114), die immer noch eine geringe Verwendung finden, insbesondere Blauholz, Gelbholz, Cochenille u. s. w., obgleich sie von den künstlichen Farbstoffen hart bedrängt werden.

Die Färbeverfahren für die Naturfarbstoffe sind dieselben wie für die künstlichen Farbstoffe. Man kann auf Vorbeize färben, also 2badig (Beiz- und Färbeverfahren); mitunter wird auch noch ein drittes Beizbad gegeben, um die größte Echtheit zu erzielen (Dreibadverfahren). Zum Teil wird bei Naturfarben auch das Einbadverfahren benutzt, das darauf beruht, daß die Farblacke durch Oxalsäure in Lösung gehalten werden; die Wolle zieht diese aus dem sauren Bade an. Die Methode des Ansiedens und Abdunkelns findet für braune Töne Verwendung. Man färbt mit Sandel, Gelbholz, Krapp (Färberröte), Blauholz, Sumach in passender Mischung und entwickelt durch Nachbehandlung mit Eisenvitriol bzw. Eisen- und Kupfervitriol die Farbe zur vollen Tiefe. Das Verfahren war früher in der Stückfärberei üblich, kommt aber heute nur noch wenig in Betracht. Dagegen wird Sandel zum Ansieden der Wolle vor dem Bläuen in der Küpe jetzt noch verwendet; Gelbholz (Santiagogelb) spielte als Gilbe in der Beizenfärberei eine nicht unwichtige Rolle, da die erzielten Chrom- und Eisenlacke gut walk- und seifenecht und leidlich lichtecht sind. Dunkelgrüne Färbung auf Uniformtuchen kann erzielt werden, indem man Gelbholz auf Chrombeize färbt und dann auf der Küpe mit Indigo übersetzt. Ferner dürfte auch Flavin (Quercitron) für Walkware auf Chrombeize eine gewisse Verwendung finden; auch Orseille bzw. Orseillepräparate sind noch im Handel. Cochenille gibt auf Zinnbeize ein Scharlach, welches infolge seiner Walkechtheit immer noch erzeugt wird (für Uniformbesätze z. B.), trotzdem es durch Alkalien blauer wird. Cochenillescharlach wird entweder auf Zinnvorbeize (Zinnsalz und Oxalsäure bzw. Zinnpräparation) 2badig oder 1badig nach dem Oxalsäureverfahren erzeugt. Nach letzterer Methode können auch die Halbechtscharlachmarken gefärbt werden, die zur Hälfte aus Cochenille und einem geeigneten Azofarbstoff (Brillantcochenille 2 R) bestehen. Cochenille darf nicht in Kupferkesseln gefärbt werden; am besten eignet sich hierfür ein Zinnkessel (Gobelins). Etwas weniger alkaliempfindlich sind die Scharlach, wenn ein Teil der Cochenille durch Lac-Dye (Stocklack) ersetzt wird.

Gelbholz.
Ansudbad: 3% Bichromat, 2½% Weinstein, 1½ h kochen, spülen.
Färbebad: 10% Santiagogelb, 1 h kochen.

Cochenillescharlach.
6% Zinnsalz, 5% Oxalsäure, 20% Cochenille ¼ h kochen, dann abschrecken, lauwarm eingehen, zum Kochen treiben und 1 h kochen.

Blauholzfärberei. Früher wurden alle Wollschwarz auf Wolle mit Blauholz gefärbt; jedoch haben die künstlichen Azofarben vielfach das Naturprodukt in verschiedenen Anwendungsgebieten verdrängt. Für leichtere Ware werden die sauren Azoschwarz: Naphtholschwarz, Naphthylaminschwarz, Säureschwarz u. s. w. gebraucht, für echtere Ware Chromentwicklungsschwarzfarben, die in bereits erwähnter Weise gefärbt werden und z. B. für Herrentuche genügend echt sind. Wird ganz echte Ware verlangt, so kann das Alizarinschwarz (*I. G.*) dienen (Militärtuch).

Mitunter wird noch auf Wollgarn Einbadschwarz gefärbt, indem man das Färbebad mit 10–15% Blauholzextrakt, 5% Eisenvitriol, 1–3% Kupfervitriol und etwa 1½–2½% Oxalsäure vom Wollgewicht ansetzt. Man kocht etwa 1½–2 h.

Die leichte Herstellung der Einbadschwarz hat dazu geführt, daß im Handel eine Reihe von Präparaten vorkamen, die als Kaiserschwarz, Bonsors Schwarz, Direktschwarz u. s. w. bekannt waren und aus Mischungen von Blauholzextrakt trocken mit Eisen- und Kupfersalzen sowie Oxalsäure bestehen (vgl. BUCH und LANDAUER, *D. R. P.* 102 313; ZÄNKER, *D. R. P.* 172 662 u. a. m.).

Echtere Schwarz als nach dem Einbadverfahren erhält man durch das Zweibadverfahren, u. zw. wurde früher Eisenkupferschwarz gefärbt, welches jetzt meist durch das Chrom- bzw. Chromkupferschwarz verdrängt worden ist.

Chromschwarz wird fast allgemein auf Vorbeize gefärbt.

Das Beizen selbst kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen, je nach dem Blauholzpräparat, das man verwendet. Für nicht oxydierende Beizen, wie mit 4% Chromfluorid und 2% Oxalsäure erzeugt, verwendet man hoch oxydierte Blauholzextrakte, für oxydierende Beizen dagegen, wie 3% Bichromat und 1% Schwefelsäure, nicht oxydierten Extrakt. Eine gute Beize stellt auch die bekannte Bichromatweinsteinbeize dar (3% Bichromat, 2½% Weinstein), die einen mitteloxydierten Extrakt verlangt. Das Färbeverfahren gestaltet sich so, daß die Wolle in bekannter Weise durch 1–1½stündiges Kochen gebeizt und dann gewaschen wird. Das Ausfärben erfolgt mit 50—80% Blauholz oder zweckmäßiger mit 8–12% Blauholzextrakt fest unter ev. Zugabe von Gelbholz bzw. von künstlichen Farbstoffen. Das erhaltene Schwarz ist gegen mittlere Walke und Wäsche genügend echt; die Echtheit kann durch ein Nachchrombad erhöht werden.

Chromschwarz vergrünt verhältnismäßig leicht, insbesondere wenn überschüssiges Chromat vorhanden ist; ein Zusatz von Alizarinrot beim Färben wirkt in dieser Hinsicht wesentlich verbessernd.

Ein vielfach gebrauchtes Schwarz ist das Chromkupferschwarz, das jetzt noch in der Wollechtfärberei auf Kammzug im OBERMAYER-Apparat wie folgt ausgeführt wird.

Gebeizt wird in bekannter Weise mit: 2% Natrium- oder Kaliumbichromat[1], 2% Oxalsäure, 2% Kupfersulfat.

Man kocht ungefähr 1½ h, dann wird gespült und je nach dem Tone, den man erhalten will, mit mehr oder weniger Blauholzextrakt gefärbt.

Für ein Blauschwarz gebraucht man z. B. 8–12% Blauholzextrakt (30° *Bé*), 1–1½% Gelbholzextrakt;

für ein Tiefschwarz: 16–18% Blauholzextrakt, 3–4% Gelbholzextrakt, ½% Alizarinrot S Pulver.

Man färbt ungefähr 3—4 h, spült hierauf und dunkelt nach, indem man noch mit ½% Bichromat ½ h bei 60–70° nachbehandelt; hierauf wird wieder gespült und geplättet (lissiert).

Läßt man die Wolle in der Flotte erkalten, indem man sie z. B. über Nacht darin liegen läßt, so wird die größtmögliche Tiefe erhalten. Grünschwarz färbt man endlich mit 4–5% Blauholzextrakt und 3–4% Gelbholzextrakt.

Ein nach vorliegender Methode gefärbtes Dreibadschwarz besitzt eine für die meisten Zwecke genügende Echtheit. Im allgemeinen läßt sich wohl sagen, daß die mit den Kunstprodukten erzielten Färbungen dem Blauholz an Echtheit meist überlegen sind. Dagegen dürften bis jetzt, mit Ausnahme vielleicht des Säurealizarinschwarz SE, nur wenige Farbstoffe dem Blauholz an Fülle und Blume gleichkommen.

Weiter dient das Blauholz in der Wollfärberei vielfach zum Abdunkeln für braune Töne und wird für Mischtöne öfters noch gebraucht. In solchen Fällen beizt man für dunkle Töne z. B. mit 2% Natriumbichromat und 2% Ameisensäure vor. Diese Beize hat den Vorteil, daß sie vollkommen auszieht, so daß das Färben nach Abschrecken des Beizbades auf 60° in demselben Bade nach Farbstoffzugabe erfolgen kann.

[1] Entgegen den in der Fachliteratur vorhandenen Angaben sei bemerkt, daß in der Wirkung von Kalium- und Natriumbichromat zu Beizzwecken kein Unterschied zu verzeichnen ist.

In Verbindung mit Benzylviolett (*Ciba*), Erioglaucin (*Geigy*) mit oder ohne Zusatz von Gelbholz oder Alizarinrot S (*I. G.*) dient das Blauholz auch für blaue Töne, die man allerdings zweckmäßiger auf Chromoxalsäurebeize färbt. Für diese wird die Wolle mit 2% Bichromat und 1% Oxalsäure in bekannter Weise vorgebeizt.

Man färbte früher auch wohl Marineblau und Schwarzblau in ähnlicher Weise wie Schwarz, bloß mit geringeren Mengen an Beize und Farbstoff. Ein Blauholzblau erhielt man mit 4—6% Alaun und 6—8% Weinstein und nachherigem Ausfärben mit oxydiertem Blauholzextrakt unter ev. Zusatz von Kupfersulfat. Ferner erzielte man auch Marineblau mittels Blauholzes auf Chromsud unter Zusatz von sauren Farbstoffen: Patentblau, Sulfoncyanin, Säureviolett u. s. w.

Küpenfärberei.

Die Küpenfärberei unterscheidet sich wesentlich von den bis jetzt besprochenen Färbearten dadurch, daß die zur Verwendung kommenden Farbstoffe in Wasser vollkommen unlöslich sind, also nicht in der Art gefärbt werden können, wie die sauren, basischen oder direktziehenden Farben. Um sie verwenden zu können, ist man genötigt, sie durch einen Reduktionsprozeß in Leukokörper überzuführen, welche in Alkalien löslich sind. In dieser alkalischen Lösung, Küpe genannt, wird die Färbung vorgenommen; die Faser belädt sich hierin mit der Leukoverbindung; es wird dann durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs der Farbstoff wieder erzeugt, der auf der Faser festhaftet und sie anfärbt. Die Küpenfärberei wurde bereits im Altertum verwendet, so in der berühmten Purpurfärberei. Außerordentlich wichtig ist die Indigofärberei, die im allergrößten Umfange durchgeführt wird und bis zu Anfang des 20. Jahrhunderts die einzige Küpenfärberei darstellte. Seit etwa 20 Jahren gibt es aber eine Reihe synthetischer Küpenfarben, welche wie Indigo gefärbt werden und sich gleich diesem durch erhebliche Echtheit auszeichnen; nur die Reibechtheit läßt zu wünschen übrig. Bei der großen Empfindlichkeit der Wolle gegen Alkali muß dessen Gehalt in der Küpe auf ein Mindestmaß verringert werden; ferner darf auch die Temperatur nicht zu hoch sein (50—60°).

Indigofärberei. Sie ist, wie schon betont, infolge der Schönheit und Echtheit der auf der Wolle erzeugten Töne von der allergrößten Bedeutung.

Gärungsküpe. Von alters her ist für die Wollfärberei die sog. Gärungsküpe in Gebrauch, welche in zahlreichen Ausführungsformen verwendet wird und aus der Waidküpe entstanden ist, die vor Einführung des synthetischen Indigos allgemein gebräuchlich war. In der Gärungsküpe wird die Reduktion des Indigos bei Gegenwart von Soda, Pottasche oder Kalk durch einen Gärungsprozeß bewirkt, der durch eigentümliche Mikroorganismen hervorgerufen wird, die im Waid, Krapp, in der Kleie u. s. w. vorkommen und zu ihrem Lebensprozeß Kohlehydrate in Abbauprodukte überführen, wobei durch den nascierenden Wasserstoff eben die Reduktion des Farbstoffs erfolgt.

Je nach der Art des Ansatzes und den benutzten Zutaten zur Küpenherstellung unterscheidet man:

Die Waidküpe, welche die älteste Küpenart darstellt und fast nur noch in England in Gebrauch ist. Als Alkali dient Kalk, der Ansatz erfolgt mit Waid, Kleie und Krapp als Gärungsmittel; dann wird mit Kleie unter zeitweiligem Kalkzusatz weitergeführt.

Die Sodaküpe ist hauptsächlich in Mitteleuropa anzutreffen; der Ansatz erfolgt mit Kleie, Sirup und Krapp als Gärungsmittel; zum Weiterführen braucht man Kleie, Sirup, Kalk und Soda.

Aus der Vereinigung beider Küpenarten ist die Bastardküpe entstanden, die nach Art der Waidküpe angesetzt wird und als Sodaküpe weitergeführt wird.

Die Urinküpe dürfte wohl kaum mehr verwendet werden; dagegen dient in den Balkanländern noch die Wollschweißküpe, in der die Wolle gleichzeitig gewaschen und gefärbt werden kann.

Alle vorgenannten Küpen werden als warme Küpen angewandt. Im Orient und in Ostasien sind auch kalte Gärungsküpen gebräuchlich, die als Alkali Soda und Kalk bzw. Holzaschelauge oder Pottasche mit Kalk, oder Kalk allein verwenden. Als Gärungsmittel dienen Kleie, Brot bzw. zuckerhaltige Früchte der betreffenden Länder.

Die Führung der Gärungsküpen erfordert große Erfahrung, da sie leicht von „Krankheiten“ befallen werden; außerdem muß der Indigo im Zustande äußerster Verteilung vorliegen, wozu die Farbenfabriken eigene Marken (S-Marken der *I. G.*) führen; auch finden Indigoweißlösungen (Indigoküpe 60%, Indigoweiß C extra u. s. w.) Verwendung. Die Gärungsküpe stellt sich billiger als die Hydrosulfitküpe und erlaubt auch blumigere, rötere Töne zu färben.

Hydrosulfitküpe. Die Hydrosulfitküpe wurde durch SCHÜTZENBERGER und DE LALANDE in der Wollfärberei eingeführt; seit der Herstellung des synthetischen Indigos (1896) ist sie erst zur Geltung gelangt, da sie äußerst einfach zu führen ist. Das als Reduktionsmittel dienende Hydrosulfit wird vom Färber mitunter selbst dargestellt, meist aber flüssig bzw. fest bezogen. Der Ansatz erfolgt entweder als Ammoniak-, Natron- oder als Kalkküpe. Zu beachten sind folgende wesentliche Punkte. Sowohl

ein Überschuß von Alkali wie von Hydrosulfit sind zu vermeiden, da Alkali die Wollfaser angreift und überschüssiges Hydrosulfit enthaltende Küpen dunkle Töne wieder abziehen können. Im allgemeinen färbe man in mehreren Zügen auf nicht zu starken Küpen, da die Färbungen bei langen Zügen besser durchgefärbt und daher reib- und walkechter ausfallen. In neuerer Zeit werden zum Ansatz der Küpen vielfach statt des Indigos die in den Farbenfabriken hergestellten *konz.* Küpenlösungen verwendet, auch Leukoindigo in grains, wodurch die Arbeit in der Färberei erheblich vereinfacht wird.

Bei der Natronküpe stellt man zunächst mit Indigo, Ätznatron und Hydrosulfit eine Stammküpe her, von der man eine entsprechende Menge in die mit Ammoniak vorgeschärfte Färbeküpe, die außerdem auch Leimlösung enthält, zugibt.

Die Kalkküpe, auch englische Küpe genannt, wird mit Kalk angesetzt und das nötige Hydrosulfit selbst beim Küpenansatz mit Natriumbisulfit und Zinkstaub hergestellt, so daß sie eigentlich eine Bisulfit-Zink-Kalkküpe darstellt; ihre Führung ist etwas schwieriger als diejenige der vorgenannten Küpen; auch enthält sie natürlich Bodensatz.

Da die Küpen nicht ausgezogen werden, wird auf ihnen weiter gearbeitet, indem man sie durch entsprechende Zugaben auf gleicher Stärke hält. Nach dem Färben von etwa 2000 *kg* Wolle ist die Küpe zu erneuern, nachdem sie möglichst erschöpft wurde. Bezüglich der Stärke der Küpen wurde schon vorhin bemerkt, daß es sich nicht empfiehlt, sie zu konzentriert zu halten; man setze sie nicht stärker als 1 *g* Indigo pro 1 *l* an und bleibe, wenn möglich, unter dieser Konzentration. Nach dem Färben wird die geblaute Wolle schwach angesäuert, dann gespült und getrocknet. Mitunter wird die Wolle zur Ersparnis von Indigo oder auch zur Erzielung bestimmter Töne grundiert.

Hydrosulfitnatronküpe. Stammküpe: 15 *kg* Indigo (20%), 30 *l* heißes Wasser, 3,6 *l* Natronlauge (40° *Bé*), 3 *kg* Hydrosulfitpulver, ½ h bei 60–65°. Färbeküpe: 3000 *l* Wasser 50°, 1 *l* Ammoniak, 100 *g* Hydrosulfit, 50 *l* Stammküpe, 10 *l* Leimlösung 1:10. Gärungsküpe (Sodaküpe): 10000 *l* Wasser (50–55°), 7,5 *kg* Krapp, 10 *kg* Sirup, 30 *kg* Weizenkleie, 20 *kg* SOLVAY-Soda, 15 *kg* Indigo (20%).

Küpenfarben. Für die Wollfärberei geeignet sind vor allem die dem Indigo in der Konstitution entsprechenden indigoiden Küpenfarbstoffe, die als Helindonfarben (*I. G.*) und Cibafarben (*Ciba*) in verschiedenen Tönen, wie Blau, Rot, Violett, Braun, Orange, Rosa, Schwarz, Grün und Gelb (Indigogelb, *Ciba*[1]) vertreten sind, wodurch auch die Möglichkeit zur Färbung grüner und grauer Töne (Feldgrün und Feldgrau), z. B. für Militärtuche, gegeben ist.

Anthrachinonküpenfarbstoffe sind im allgemeinen zum Färben der Wolle weniger geeignet, da sie zu alkalische Küpen verlangen; es finden daher die Indanthrenfarbstoffe, Cibanonfarbstoffe und die Algolfarben nur beschränkte Verwendung. Schon besser geeignet sind die sog. Alizarinindigo, die eine Zwischenstellung zwischen indigoiden und Anthrachinonfarbstoffen einnehmen. Ähnlich wie Indigo färbt man zunächst die bromierten Indigotine (Indigo RB, RBN, R, RR), welche allerdings etwas schärfere Küpen verlangen, also mehr Alkali und Hydrosulfit. Für die Thioindigoderivate sei als ihr Prototyp das Thioindigorot, Cibarosa B oder Anthrarot (früher Küpenrot B) angeführt, welches wie folgt gefärbt wird.

Man setzt eine Stammküpe an mit: 10 *kg* Anthrarot Teig, 20 *l* Wasser 60° heiß, 2 *l* Natronlauge (40° *Bé*) und 2 *kg* Hydrosulfit (Pulver) und rührt bei 50–70°, bis die Auflösung beendet und die Küpe gelb ist. Zum Färben benutzt man eine besondere Färbeküpe, die mit Wasser von 50° angesetzt wird, dem man zum Vorschärfen 0,5 *l* Ammoniak von 20° *Bé* und ¼ *kg* Hydrosulfit zugibt, dann 3 *l* Leimlösung (1:10) sowie nach der Tiefe der Färbung entweder einen Teil oder die ganze Stammküpe. Die Küpe muß gelb sein; man geht mit der Wolle ein, hantiert einige Zeit und quetscht aus; dann wird oxydiert, abgesäuert und gespült, also ähnlich wie beim Indigoverfahren. Mitunter ist ein Zusatz von Monopolbrillantöl und bei tieferen Färbungen ein Glaubersalzzusatz empfehlenswert.

In ähnlicher Weise werden die Helindonfarben (*I. G.*) und Cibafarben (*Ciba*) gefärbt. Eine Vereinfachung der Färbeart kann weiter dadurch erzielt werden, daß man die im Handel befindlichen *konz.* Küpen verwendet, insbesondere: Helindongelb CG Küpe, Helindonrot BB Küpe, die in Verbindung mit Indigo Küpe I eine Reihe gemischter Töne zu erzeugen gestatten. Auch ein Schwarz (Helindonschwarz B Küpe pat.) ist vorhanden, welches mit 40% in zwei Zügen eine gute Wasch-, Walk-, Carbonisier-, Potting- und Lichtechtheit aufweist.

An Stelle der Küpenfarben kann man die Indigosole gebrauchen, die sauer gefärbt werden und dann mit Nitrit (etwa ⅙ von Indigosol O) und Schwefelsäure, oder mit Bichromat und Schwefelsäure entwickelt werden (letztere Entwicklung dient für Indigosol HCG, O4B, OR).

---

[1] Indigogelb ist nach neueren Untersuchungen ein Anthrachinonderivat (*B.* 59, 1827 [1926]).

Anwendung der Wollfärberei in den verschiedenen Industriezweigen.

Die vorstehend beschriebenen Methoden der Wollfärberei sind gewissermaßen nur die Elemente, welche der Wollfärber beherrschen muß. Sowohl die Färbemethoden wie die Auswahl der Farbstoffe hängen nun nicht nur von dem Bearbeitungszustande der Wolle, sondern auch von den Echtheitsansprüchen ab, welche an die verarbeitete Ware gestellt werden. Man wird daher eine andere Farbstoffwahl treffen müssen, wenn es sich beispielsweise um das Färben von Uniformtuch oder von Herrenkonfektion, leichter Damenkonfektion, Stick- oder Strickgarn, Teppichgarn u. s. w. handelt, da Uniformtuch und bessere Herrenkonfektion licht-, wetter-, trag- und reibecht sein müssen, während bei Teppichgarnen Licht- und Reibechtheit genügen, bei Strickgarn dagegen hauptsächlich die Wasch-, Reib- und Schweißechtheit in Betracht kommen, die Lichtechtheit dagegen nur Nebensache ist und bei leichter Damenkonfektion endlich infolge der wechselnden Mode und der häufigeren Neuanschaffung auch nur beschränkte Echtheitsansprüche gestellt werden.

Es ist in kurzem Rahmen kaum möglich, die recht vielseitige Wollindustrie mit allen ihren Einzelheiten zu besprechen, umso weniger als auch gemischte Gewebe hergestellt werden und der vorhandenen Fasermischung Rechnung getragen werden muß. So enthalten billige Herren- und Damenkleiderstoffe öfters Baumwolle, die sich auf der Rückseite befindet und gefärbt werden muß; dann werden vielfach sog. Effektfäden aus Baumwolle, Seide, Kunstseide, neuerdings auch Acetatseide u. s. w. in die Gewebe verwoben, die entweder ungefärbt bleiben sollen oder dieselbe Farbe oder eine verschiedene Farbe als das Wollgewebe erhalten, was meistens wieder zu einer engeren Auswahl der verwendbaren Farbstoffe nötigt. Es muß dann weiter die Überfärbeechtheit berücksichtigt werden, wenn vornehmlich schwarzes Garn mit rohweißem Garn verwoben wird, das erst im Stück angefärbt werden soll. Es können daher im folgenden nur ganz summarische Angaben gemacht werden, die immerhin einen Überblick über das recht verwickelte Gebiet der Wollfärberei geben werden.

Färben der losen Wolle. Das Färben der losen Wolle kommt infolge der höchsten Echtheit, die auf diesem Wege erzielt wird, noch immer für einfarbige, glatte Tuche (Militärtuche und Herrenkonfektion) wie für mehrfarbige Stoffe in Betracht, die entweder aus melierten Wollen oder durch Weberei bunter Fäden (z. B. Buckskinstoffe) hergestellt werden. Für diese Echtwollfärberei dienen vornehmlich Indigo und Küpenfarben, Alizarinfarben und Chromentwicklungsfarben sowie Neolanfarbstoffe.

Die Hauptfarbe ist schwarz; es kann auf Chromvorbeize mit Alizarinschwarz oder mit schwarzen Chromentwicklungsfarbstoffen: Säurealizarinschwarz SE, Palatinchromschwarz F, Anthracenchromschwarz F oder Diamantschwarz, Chromechtschwarz, Pottingchromschwarz u. s. w. einbadig gefärbt werden. Für Melangen wird noch mitunter Blauholzschwarz gefärbt, welches billig und walkecht ist. Für Blau (Uniformtuche) dient vielfach Indigo, auf der Küpe gefärbt, dann auf Chromvorbeize: Alizarinblau, Alizarincyanine, Anthracenblau, Chromechtcyanine, die durch Zusatz von Schwarzmarken, Alizarinrot, Gallein, Cörulein u. s. w. beliebig getönt werden können.

Braun erzeugt man mit Alizarinbraun oder Anthracenbraun auf Chromvorbeize bzw. durch Mischungen nach dem Einbadverfahren; ebenso werden Modetöne durch passende Abschwächung erhalten. Rot färbt man auf Alaunbeize mit Alizarinrot; Grün (Jäger-, Zoll-, Russischgrün u. s. w.) auf Indigogrund durch Aufsatz mit Beizengelb auf Chrombeize bzw. ohne Küpenblaugrundierung auf Chromvorbeize mit Alizarinblau, Cörulein und Beizengelb u. s. w. in passender Mischung oder mit Diamantgrün (Schweizer und italienisches „Feldgrün"). Deutsches Feldgrau und Graugrün werden mit Küpenfarben (Indigo, Helindonbraun, Helindongelb) gefärbt.

Zur Erhöhung der Lichtechtheit verwendet man statt weißer Wolle wohl auch mit Chrom- bzw. Chromkupferbeizen gefärbte Melierwolle (*D. R. P.* 199 938). Auch für Khakitöne sind solche mit Metallsalzen bräunlich (drap) gefärbte Melierwollen empfehlenswert.

Das Färben der losen Wolle erfolgt nach dem Waschen und Carbonisieren auf dem Kessel oder in Apparaten; nachher wird die Faser entweder ungemischt versponnen für Uniware oder in Mischung mit weißer oder gefärbter Wolle für Melangen, dann verwoben. Der vom Webstuhl kommende Loden wird entgerbert (Entfernung von Schlichte und sonstigen fettigen Verunreinigungen), hierauf gewalkt, ev. carbonisiert und kommt dann zur Nachappretur (s. Appretur, Bd. I, 568), wo die verschiedenen Ausrüstungsoperationen (Rauhen, Scheren, Pressen, Dekatieren, Potting u. s. w.) gegeben werden.

Färben von Kammzug. Soweit der gefärbte Kammzug für echtfarbige Ware bestimmt ist, werden dieselben Färbeverfahren gebraucht wie für die lose

Wolle. Das Färben erfolgt auf entsprechenden Apparaten, insbesondere dem Revolverapparat (OBERMAYER, OBERMAYER-DUMONS), neuerdings auch wohl nach dem Aufstecksystem.

Für Schwarz dient vornehmlich Diamantschwarz PV, Pottingchromschwarz CL, einbadig; für Dunkelblau wird auf Bichromat-Ameisensäurebeize mit den Alizarincyaninen u. s. w. gefärbt, selten mit Indigo, welcher meist nur für Hellblau dient. Für Braun, Olive, Grün, Drap, Mode, Grau u. s. w. dienen zweckmäßig die Chromentwicklungsfarben.

Bei geringeren Echtheitsansprüchen (Damenkonfektion) verwendet man für Schwarz Blauholzschwarz, für Marineblau Chromentwicklungsfarben (Anthracenchromblau F, Echtbeizenblau B, Anthracenchromatblau u. s. w., ev. geschönt) oder Kombinationen mit Säurefarben (Azoechtblau, Naphthalinblau, Viktoriaviolett u. s. w.). Bei lebhaften Tönen setzt man die Chromentwicklungsfarben mit Säurefarben auf oder färbt mit diesen allein, z. B. mit Tartrazin, Walkgelb O, Patentblau, Cyanol, Echtsäureviolett, Formylviolett S 4 B, Brillantlanafuchsin GG, Walkrot B u. s. w.

Eine eigene Fabrikation bildet der Vigoureuxdruck (s. Druckerei, Bd. III, 821), der entweder auf Weiß oder auf vorgefärbter Ware, insbesondere hellem Indigogrunde, ausgeführt wird.

Färben von Wollgarn. Das Färben von Wollgarn ist ein umfangreiches Gebiet, da an die gefärbten Garne je nach dem Verwendungszweck die verschiedensten Ansprüche gestellt werden.

Für Garn, welches schwerer Walke widerstehen soll, z. B. Kammgarn für Herrenkonfektion, verwendet man Chromentwicklungsfarben, die, soweit sie auf Apparaten gefärbt werden, natürlich leicht löslich sein müssen. Man kann aber auch Alizarinfarben auf Chromvorbeize benutzen sowie Neolanfarbstoffe. Soll das Garn nur einer leichten Walke in neutraler Seife widerstehen, wie dies für gemusterte Flanelle, für Damenkleiderstoffe und mitunter für leichte Herrenkonfektion verlangt wird, so wird eine andere Auswahl von Farbstoffen zu treffen sein, zumal meist lebhafte Farben zur Verwendung kommen. Man färbt dann mit Ponceau, mit Benzidinfarben u. s. w. Der Wasserwalke müssen die hauptsächlich in der Damenkonfektion gebrauchten gefärbten Garne widerstehen; außerdem wird Reibechtheit, mittlere Lichtechtheit und Kotechtheit verlangt. Zum Färben dienen daher vielfach die sauren Farbstoffe, die in den verschiedensten Tönen und in großer Auswahl zur Verfügung stehen; die Markircher, Glauchauer sowie Greiz-Geraer Artikel sind bekannte Ausführungsformen dieser Fabrikation. Beim Färben von Garnen für Teppiche, Möbel-, Vorhangstoffe u. s. w. muß vor allem die Lichtechtheit und die Reibechtheit Berücksichtigung finden.

Es wird mitunter behauptet, daß die mit Insekten- und Holzfarben gefärbten Orient- und Perserteppiche größere Echtheit aufweisen als die mit Teerfarbstoffen; dies dürfte nur bei unpassender Auswahl letzterer zutreffen. So finden auch in der weltberühmten Gobelinmanufaktur neuerdings die sauren Anthrachinonfarbstoffe steigende Verwendung, und es ist ohne Zweifel, daß sie in keiner Weise den früheren Färbungen mit Naturfarbstoffen nachstehen.

Für Strumpfwaren, Wollwesten, Leibwäsche u. s. w. wird viel Garn als solches oder als Kammzug gefärbt, wobei hauptsächlich Reibechtheit und Schweißechtheit verlangt wird; außerdem müssen die Färbungen einer kräftigen Hauswäsche widerstehen.

Stückfärberei. Am umfangreichsten und am wichtigsten ist unbestritten die Stückfärberei, welche sowohl dicke Uniformtuche wie leichte Kammgarnstoffe für Damenkonfektion zu veredeln hat, wobei natürlich die Wahl der Färbemethoden und der Farbstoffe sehr verschieden ist. Es kommen hier in Betracht die Färberei von Uniformtuchen und schweren Kammgarnstoffen für Herrenkonfektion, die Färberei von Herrenstoffen aus Streichgarn, von feineren Damentuchen und leichteren Kammgarnstoffen; dann können der Stückfärberei noch die Färberei von Plüschen, Möbelstoffen, die Filz- und Hutfärberei sowie die Färberei von Litzen, Bändern u. s. w. angegliedert werden.

Für echtfarbige Ware (Uniformtuche, Wagentuche, Streich- und Kammgarnstoffe für Herrenkonfektion u. s. w.) kommen die schon mehrfach beschriebenen Alizarinfarben, Chromentwicklungsfarben, Neolanfarben, Küpenfarben u. s. w. in Betracht, und es muß erwähnt werden, daß man im Stück dieselbe Echtheit wie beim Färben auf loser Wolle erreichen kann. Dabei ist aber das Treffen einer bestimmten Farbe viel leichter als beim Färben der losen Wolle und die Fabrikation wesentlich einfacher. Immerhin wird letztere Art der Färberei trotz ihrer Umständlichkeit für ganz dicke Tuche, insbesondere Militärtuche, doch noch vorgezogen. Beim Färben von leichten Herrenstoffen in Streichgarn und Kammgarn können einfachere Färbemethoden Verwendung finden.

Die Färberei der Damentuche benutzt hauptsächlich Säurefarben, die in allen Tönen und auch in wechselnder Echtheit zur Verfügung stehen; für besonders lichtechte Ware wird man auch hier den sauren Anthrachinonfarben den Vorzug geben (vgl. o.). Für waschechte Färbungen können beispielsweise folgende Säurefarben für bunte Farben verwendet werden: Formylviolett, Tetracyanol, Patentblau, Brillantwalkgrün, Walkgelb, Walkrot, Wollrot, Rhodamin B u. s. w., dann die verschiedenen Naphthylaminschwarz, Naphtholschwarz, Azomerinoschwarz, Kombinationsschwarz u. s. w. Bei ganz lichten Tönen, wo es hauptsächlich auf die Reinheit der Farben ankommt, werden auch basische Farben verwendet: Rhodamin, Fuchsin, Methylviolett, Viktoriablau u. s. w., die nachträglich geschwefelt werden.

Gefärbt werden dann auch sog. Kreide- oder Pastellfarben, indem das Wolltuch auf der Haspelkufe in feingeschlämmter Kreide oder in Bariumsulfat umgezogen wird, welches aus Glaubersalz und Bariumchlorid hergestellt wird. Das Färben von Stückware erfolgt fast allgemein auf der mechanisch angetriebenen Haspelkufe, u. zw. meistens im Strang.

Zum Färben von besonderen Tuchen (Billardtuch, Wollfilz, Möbelplüsch, Bänder, Litzen u. s. w) dienen vielfach saure Farben.

Wie aus dieser knappen Darstellung zu ersehen ist, können an den Wollfärber sehr verschiedene Aufgaben herantreten: die Wahl der Farbstoffe für eine bestimmte Verwendung wird ihm wesentlich durch die Handbücher und Zirkulare der Farbenfabriken erleichtert, welche für alle Farbstoffe genaue Angaben über deren Ausfärbung und Echtheit enthalten.

Veränderung der färberischen Eigenschaften der Wolle. Man hat vielfach versucht, die umständlichen Methoden der Melangen, der Buntfärberei u. s. w. in der Weise zu vereinfachen, daß man, um mehrfarbige Ware herzustellen, die färberischen Eigenschaften der Wolle verändert und diese in ihrer Aufnahmefähigkeit veränderte Faser mit unbehandelter Wollfaser verspinnt oder verwebt.

So wurde mit Chrombeize oder Alaunbeize vorgebeizte Wolle in loser Form (*D. R. P.* 110 632) oder in Garnform (*D. R. P.* 70 144) mit nicht behandelter Wolle verarbeitet; beim Färben mit Beizenfarben wird die eine angefärbt, die andere nicht; letztere kann dann entsprechend anders gefärbt werden. Doch haben sich diese Universalgarne nicht dauernd eingeführt. Man kann auch durch Chloren einen Unterschied in der Farbe erzielen (*D. R. P.* 108 714), und es gibt eine Reihe von chemischen Substanzen, welche die färbenden Eigenschaften der Wollfaser verändern, so *konz.* Schwefelsäure (*D. R. P.* 142 115, 168 026), Rhodansalze, Thiosulfate (*D. R. P.* 222 678), Chlorzink, Zinnsalz, Hydrosulfite, Bisulfite (GRANDMOUGIN, *Ztschr. Farbenind.* 5, 223 [1906]; POKORNY, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 77, 234; 78, 176) u. s. w.

Mit der Veränderung der färberischen Eigenschaften der Wolle kann auch eine Änderung ihres Glanzes verbunden sein; die Herstellung von Glanzwollen mit Hypochloriten wurde schon früher erwähnt, auch mit starkem Bisulfit (1 Tl. Bisulfit von 40° *Bé* + 5 Tl. Wasser) bis zur gummiartigen Erweichung und Streckung soll glänzende Wolle erhalten werden (*D. R. P.* 233 210). Auch die Natronlauge verändert die Wollfaser; doch muß infolge ihrer Empfindlichkeit gegenüber alkalischen Mitteln mit großer Vorsicht gearbeitet werden. Der nachteilige Einfluß kann teilweise durch Glycerinzusatz (*D. R. P.* 113 205) oder Formaldehydbehandlung (*D. R. P.* 144 485, 146 845) vermindert werden. Durch Schutzbeizung mit Tannin und Metallsalzen (*D. R. P.* 137 947) verliert Wolle ihre Affinität für saure Farbstoffe, erlangt aber Verwandtschaft für basische Farben, wodurch die Möglichkeit der Erzeugung 2farbiger Effekte gegeben ist (vgl. auch *D. R. P.* 340 454/340 455, 407 834, *Bayer*). Auch durch Acetylieren der Wollfaser mit Essigsäureanhydrid werden ihre färberischen Eigenschaften verändert, was zu beschränkten Anwendungen für Effektfäden geführt hat (vgl. *D. R. P.* 395 773). Immerhin muß bemerkt werden, daß eine befriedigende Lösung noch nicht vorliegt und auf einfache Weise kaum zu erreichen ist.

Kunstwolle. Die Färberei der Kunstwolle kann im Anschluß an die Wollfärberei behandelt werden, da sie auf ähnlichem Material erfolgt. Die Kunstwolle (s. d.) kommt in verschiedenen Verarbeitungszuständen zum Färben, vielfach aber verschieden gefärbt, so daß zur Erzielung einer gleichmäßigen Färbung zunächst eine Sortierung empfehlenswert und dann ein vorheriges Abziehen nötig ist, um eine egale Grundierung zu erhalten.

Am besten wird man durch einen Vorversuch die beste Abziehmethode ermitteln; es kommt hierfür das Abziehen mit 10% kochender Schwefelsäure, mit 10% Soda bei 40–50°, mit 10–25% verdünnter, kochender Salpetersäure, mit 3–6% Bichromat und 5–12% Schwefelsäure in der Siedehitze in Betracht. Da diese Verfahren alle die Faser mehr oder weniger angreifen, wird neuerdings meist Hydrosulfit als Abziehmittel gebraucht. Man behandelt z. B. mit 5% Hydrosulfit Z oder Decrolin und 1–2% Ameisensäure etwa $^3/_4$ h in der Kochhitze, spült und kann dann zum Färben schreiten. Die meisten Säurefarbstoffe sowie eine große Anzahl von Chromfarben werden abgezogen; außerdem wird das Material nicht angegriffen. Wichtig ist dann auch, daß die Ware keinen gelben Ton annimmt, was für die Erzielung gewisser Töne wertvoll ist. Enthält die Kunstwolle Baumwolle, so muß vorher carbonisiert werden; ist dagegen viel Baumwolle enthalten, so ist es zweckmäßiger, sie als Halbwollumpen nach der Methode der Halbwollfärberei weiter zu behandeln. Die Ausführung der Färberei ist derjenigen von reiner Wolle ähnlich; sie richtet sich vornehmlich nach den Echtheitsansprüchen.

Woll- und Haarhüte. Eine besondere Erwähnung verdient das Färben von Woll- und Haarhüten. Erstere werden vielfach aus Kämmlingen (Abfälle der Kammgarnspinnerei) fabriziert, letztere aus Kaninchen- und Hasenhaaren, die für die Färberei „abgetötet", durch eine Behandlung mit Mercurosalzen für Farbstoffe aufnahmefähig gemacht werden müssen. Vielfach erfolgt das Färben in losem Zustande, hierauf folgt das Krempeln, dann das Filzen, hierauf das Anstoßen, Carbonisieren und Walken. Dann folgt das Neutralisieren, das Bimsen und Dekatieren, und es kommen jetzt auch die Hutstumpen zur Färberei, falls diese nicht schon in losem Zustande stattgefunden hat. Dann folgt das Steifen, Schwenken, Formen, Waschen und Nachdekatieren. Es wird auch in fertigem, gesteiftem Zustande gefärbt, so daß die Färberei der Hüte entweder in losem Zustande, halbfertig (sog. Labrats) oder als Hutstumpen erfolgen kann. Je nach den Echtheitsansprüchen, die gestellt werden, wird man auch hier entweder Chromentwicklungsfarben, Neolanfarben, Diaminfarben, Chlorantinlicht- bzw. Säure-Kitonfarben oder saure Farben verwenden.

Baumwollfärberei.

Vorbereitung der Ware zum Färben. Die Baumwolle wird in den verschiedenen Bearbeitungszuständen, in loser Form, als Kardenband, Vorgespinst, dann als Garn, Cops, Kreuzspulen, in Kettenform und endlich als Stückware gefärbt. Abkochen ist stets, Bleichen nur zur Erzielung heller Farbtöne nötig.

Lose Baumwolle wird auf dem Opener geöffnet und kann dann direkt in dunklen Tönen gefärbt werden. Dem Bleichen mit Chlorkalklösung (0,5° *Bé*) muß die Entfettung durch Kochen mit Alkalien vorangehen. Garnware in geweiftem Zustande muß vor dem Färben vollkommen abgekocht werden (entweder in offenen Kesseln mit 3—5% Soda oder 2—3% Natronlauge oder rascher unter 2—2½ *Atm.* Druck ohne Zusatz von Alkalien) und dann ev. gebleicht werden.

Bei Stückware muß die Reinigung zur Erzielung gleichmäßiger Töne am weitesten getrieben werden. Für Glattschwarz genügt ein Abkochen in Sodalösung. Soll in Anilinschwarz ausgefärbt werden, so muß nachher abgesäuert werden, damit kein Alkali zurückbleibt, welches als Reserve wirken würde. Für mittlere und dunkle Farben: Indigo, Pararot, Granat, Alizarinrot u. s. w. genügt eine Halbbleiche.

Mercerisation. Eine wichtige Operation sowohl für Garn wie für Stückware ist das Mercerisieren, welches die Aufnahmefähigkeit der Faser für Farbstoffe steigern und ihr einen seidenähnlichen Glanz verleihen soll. Die Strähnen werden auf der Streckmaschine mit starker Natronlauge (30° *Bé*) behandelt, ev. unter Zusatz von Netzmittteln (Elvetol von *Sandoz* z. B.) oberflächlich gewaschen, auf die nötige Länge gestreckt und fertig gewaschen. Auf der Kufe wird dann noch abgesäuert und gespült. Der erhaltene Glanz kann durch mechanische Bearbeitung noch gesteigert werden. Für Garnware wird mitunter ein seidenähnlicher, krachender Griff verlangt, den man durch Behandlung der Garne mit Milchsäure, Weinsäure, Ameisensäure oder Essigsäure erzielt. Weicher Griff wird durch Fette und Öle (Marseiller Seife, Cocosöl, Monopolseife, Solapolöl [Gezetol F], Talg, Carbidöl u. s. w.) bewirkt (s. auch S. 48 und *Chem.-Ztg.* Fortschrittsberichte 1928, 116).

Da mit Ausnahme von Nähgarn, Eisengarn, Stickgarn das meiste gefärbte Garn in der Buntweberei, in der Wirk- und Strumpfwarenfabrikation verwendet wird, sind die Ausrüstungsoperationen bei Garn weniger zahlreich als bei Stückware.

Direkte Baumwollfärberei.

Am einfachsten gestaltet sich die Baumwollfärberei mit direktziehenden Farben, welche in der Einfachheit der Ausführung der direkten Wollfärberei mit sauren, basischen oder direkten Farben entspricht. Immerhin muß betont werden, daß die Affinität der Baumwollfaser für die Farben im allgemeinen geringer ist als die der Wollfarben für die Wolle, so daß ein Ausziehen der Bäder, wie es in der Wollfärberei stattfindet, bei der direkten Baumwollfärberei kaum anzutreffen ist. Die direkten oder substantiven Baumwollfarben tragen meistens Sammelnamen wie Diaminfarben, Dianilfarben, Benzidin- und Benzofarben, Benzolichtfarben, Mikadofarben, Columbia-, Kongo- und Chicagofarben, Chlorantin-, Chlorantinlicht- und Direktfarben (*Ciba*), Chloraminfarben (*Sandoz*), Oxaminfarben u. s. w., die zum Teil identische Marken oder ähnliche Produkte darstellen.

Gerade wie beim Färben der Säurefarben auf Wolle hat es sich als empfehlenswert gezeigt, die Farbstoffaufnahme durch passende Zusätze zum Färbebade zu regulieren; alkalische Zusätze (Soda, Seife, Phosphat, Ätzalkali) verzögern die Farbstoffaufnahme, während aussalzende Mittel (vornehmlich Kochsalz und Glaubersalz) sie begünstigen. Man kann im allgemeinen unterscheiden zwischen Färben in neutralem, in schwach und in stark alkalischem Bade, ohne daß es allerdings möglich wäre, diese verschiedenen Methoden scharf abzugrenzen. Zur Erzeugung heller Färbungen, die bis 1% Farbstoff benötigen, nimmt man ungefähr 1—10% Kochsalz oder Glaubersalz, bei mittleren Färbungen (1—2% Farbstoff) 10—15% und bei dunklen Färbungen bis zu 20% Kochsalz oder calciniertes Glaubersalz. Empfehlenswert ist es, außer dem Salzzusatz das Färben in schwach alkalischem Bade vorzunehmen, wenn nicht das Färben im neutralen Bade durch den Farbstoff bedingt wird, u. zw. mit ½—1% Soda für helle und etwa ½—2% calc. Soda für mittlere

bis dunkle Töne. Bei stark alkalischen Bädern geht man bis zu 5% Soda; mitunter findet auch Natronlauge Verwendung (Tronafarben, St.-Denisrot u. s. w.).

Beim Färben auf mechanischen Apparaten, auf dem Foulard, dem Jigger oder in der Continuefärberei, kann die Salzmenge sich nicht nach dem Stoffgewicht richten, sondern muß dem Volumen des Bades entsprechen; man nimmt in solchen Fällen außer der nötigen Farbstoffmenge je nach der Tiefe der Färbung $^1/_2-2$ *g* calc. Soda und $2-20$ *g* calc. Glaubersalz pro 1 *l* Färbebad.

Mitunter muß auch die Salzmenge wesentlich erhöht werden; dies ist der Fall bei Verwendung von Mikadofarben, die man mit 50–100% Salz färbt. Ferner können gewisse Färbungen mit Phosphat, andere mit Seife ausgeführt werden. Oft ist üblich auch ein Zusatz von Türkischrotöl oder Monopolseife (0,5–1%), oder anderen Netzmitteln (Tetracarnit von *Sandoz* z. B.), der besonders bei harter und mercerisierter Ware ein besseres Durchdringen gestattet und auch bei hellen Tönen anzuraten ist. Die Ausführung der Färbung mit den Salzfarben ist daher außerordentlich einfach. Es ist aber doch ein wesentlicher Punkt zu beachten; das ist das Flottenverhältnis. Da die meisten Salzfarben schlecht ausziehen, muß auf möglichst kurzen Bädern gefärbt werden, mit Ausnahme heller Färbungen auf mercerisierter Ware, die langbadig gefärbt werden. Man überschreite daher nicht die 20fache Menge Wasser vom Baumwollgewicht und bleibe, wenn möglich, unter dieser Grenze. Dies kann beim Färben auf mechanischen Apparaten leicht erreicht werden, sowohl in der Apparatenfärberei für lose und versponnene Baumwolle, wie in der Foulard-, Jigger- und Continuefärberei für Stückware. Da dunkle Bäder nicht ausziehen, empfiehlt es sich, auf stehendem Bade zu arbeiten; erfahrungsgemäß bleibt bei 20facher Flottenmenge etwa $^1/_4-^1/_3$ Farbstoff im Bade zurück. Beim Weiterfärben sind die Ansätze daher geringer, und auch der Salzgehalt ist so zu bemessen, daß eine bestimmte Dichte nicht überschritten wird (durch Abspindeln zu ermitteln). Bezüglich der Temperatur wäre dann zu bemerken, daß man helle Töne etwa $^1/_2$ h bei 50–80°, mittlere und dunkle Töne etwa $^3/_4-1$ h in kochendem Bade färbt; in letzterem Fall ist indirekte Heizung anzuempfehlen, um die Verdünnung des Färbebades zu verhindern.

Die Färbemethode mit direkten Farben richtet sich natürlich nach dem zu färbenden Material, ob lose Baumwolle, Garn oder Stückware gefärbt werden soll. Bei Stückware ist für helle und mittlere Töne das Färben auf dem Foulard angezeigt, bei welchem die Ware breit durch das Färbebad 1- oder 2mal gezogen wird und dann direkt ohne vorherige Spülung zum Trocknen kommt. Beim Färben in vollem Bade auf dem Färbejigger oder der Breitfärbemaschine bei großer Lieferung wird nachher meist gespült und getrocknet.

Eine Aufzeichnung sämtlicher direkter Farben kann hier nicht gegeben werden, da sie in die Hunderte gehen; es seien daher nur einige typische Vertreter genannt:

Gelb: Chrysamin, Chloramingelb, Chrysophenin (Aurophenin), Mikadogelb, Thioflavin S, Diamingelb, Diaminechtgelb, Oxydiamingelb, Benzoechtgelb, Benzolichtgelb, Thiazolgelb, Benzoreingelb, Brillantreingelb, Baumwollgelb, Direktechtgelb, Chlorantinlichtgelb.

Orange: Mikadoorange, Diaminorange, Oxydiaminorange, Benzoorange, Benzoechtorange, Chlorantinlichtorange, Plutoorange, Pyraminorange, Toluylenorange, Toluylenechtorange, Dianilorange.

Rot: Kongo, Benzopurpurin, Brillantpurpurin, Brillantkongo, Diaminrot, Diaminscharlach, Diaminechtrot, Diaminechtscharlach, Thiazinrot, Oxaminrot, Dianilrot, Dianilscharlach, Benzorot, Benzoechtrot, Benzoechtscharlach, Benzolichtrot, Benzolichtscharlach, Chloraminrot, Direktechtrot, Direktechtscharlach-, Chlorantinlichtrot-Marken.

Bordeaux, Granat und Violett: Kongokorinth, Kongorubin, Diaminbordeaux, Diaminbrillantbordeaux, Dianilgranat, Benzorubin, Benzobordeaux, Benzolichtbordeaux, Benzolichtrubin, Diaminviolett, Diaminechtviolett, Diaminbrillantviolett, Oxydiaminviolett, Diaminheliotrop, Benzoviolett, Benzoechtviolett, Brillantbenzoechtviolett, Direktviolett-, Chlorantinlichtviolett-, Chlorantinlichtbordeaux-, Chlorantinlichtrubin-Marken.

Rosa: Diaminrosa, Erica, Geranin, Brillantgeranin, Benzoechtrosa.

Blau: Diaminblau, Diaminreinblau, Oxydiaminblau, Diamineralblau, Diaminechtblau, Dianilblau, Chicagoblau, Naphthaminblau, Oxaminblau, Benzoblau, Benzoechtblau, Benzoazurin, Azoblau, Benzolichtblau, Benzoneublau, Brillantazurin, Brillantechtblau, Brillantreinblau, Direkthimmelblau grünlich, Direktblau-Marken, Chlorantinlichtblau-Marken.

Grün: Diamingrün, Dianilgrün, Diphenylgrün, Chloramingrün, Columbiagrün, Benzogrün, Brillantbenzogrün, Benzoolive, Chlorantinlichtgrün.

Braun: Kongobraun, Diaminbraun, Benzobraun, Diaminechtbraun, Oxydiaminbraun, Diamincatechin, Benzodunkelbraun, Benzolichtbraun, Chloraminbraun, Plutobraun, Toluylenbraun, Toluylenechtbraun, Cupranilbraun, Chlorantinlichtbraun-Marken.

Schwarz: Dianilschwarz, Diaminschwarz, Diaminechtschwarz, Diaminjetschwarz, Oxydiaminschwarz, Paradiaminschwarz, Columbiaschwarz, Patentdianilschwarz, Plutoschwarz, Benzoschwarz, Benzotiefschwarz, Carbidschwarz-Marken, Chlorantinlichtgrau u. s. w.

Da die Echtheit der Salzfarbstoffe außerordentlich verschieden ist, muß große Vorsicht bei ihrer Verwendung walten. So ist z. B. Kongo vollkommen säureunecht; andere Salzfarbstoffe sind lichtunecht; viele bluten in der Wäsche aus und färben daher vorhandenes Weiß an, können also für Bettzeuge, Matratzenstoffe u. s. w. nicht verwendet werden. Doch gibt es eine Reihe direkter Farben, welche für viele Zwecke eine genügende Echtheit aufweisen (Chloraminfarben, Chlorantinlichtfarben, Benzoechtfarben, Benzolichtfarben u. s. w.). In vielen Fällen kann man übrigens die Echtheit der direkten Färbungen durch passende Nachbehandlung verbessern; diese Färbeart, obgleich umständlicher, hat solche Vorteile, daß sie sich allgemein eingeführt hat.

Nachbehandlung mit Metallsalzen. Eine Nachbehandlung mit Kupfersulfat (1—3% Kupfersulfat und 2—5% Essigsäure von 6° *Bé* bzw. Ameisensäure, bei 50—80°) erhöht vor allem ganz erheblich die Lichtechtheit und wird vornehmlich bei den blauen Farben verwendet. Es ist hierbei zu beachten, daß durch das Kupfern die Töne meist nach der grünen Seite mehr oder weniger verändert werden, was beim Abmustern wohl zu berücksichtigen ist.

Zuerst für Benzoazurin G, 3 G, R eingeführt, hat sich diese Nachbehandlung auch bei vielen anderen Marken bewährt, so bei Diaminreinblau FF, Diaminblau RW, Diaminbrillantblau G, dann Chicagoblau 6 B, Benzoblau RW, Benzokupferblau, Benzoreinblau, Brillantazurin R, 2 R, 5 G, Brillantbenzoblau 6 B, Brillantbenzoechtblau, Direkthimmelblau grünlich, Direktblau u. s. w., die gute lichtechte Blau und in Verbindung mit Gelb (Diaminechtgelb u. s. w.) lichtechte Grüntöne ergeben. Auch die Waschechtheit wird vielfach durch das Kupfern erhöht.

Sowohl Lichtechtheit wie Waschechtheit können wesentlich verbessert werden durch eine Chromkupfernachbehandlung (1—2% Bichromat, 1—2% Kupfersulfat und 2—5% Essigsäure nahe bei Kochhitze).

Dieses Verfahren bewährt sich bei Diaminbraun M, B, bei den Diamincatechinen, Diamineralbraun, Chrysamin G, R, Plutoorange, Benzoolive, Benzochrombraun, Benzobraun 3 GC, Dianilchrombraun, Cupranilbraun, Direktbraun u. s. w. für gelbe, braune Töne, dann für Diamineralblau, Direktchromschwarzblau, Diamineralschwarz, Benzochromschwarzblau, Benzochromschwarz, Direkttiefschwarz F, RW für Blau und Schwarz.

Wird nur mit Bichromat allein oder mit Chromalaun bzw. mit Fluorchrom in essigsaurem Bade behandelt, so erhöht man nur die Waschechtheit.

Mit Fluorchrom werden beispielsweise entwickelt: Diamingelb N, Diaminbronze G, Diamingrün G, Diaminechtrot F, Kresotingelb, Dianilschwarz, Benzogrün BD, G, Benzoechtrot FC u. s. w.

Diazotierung und Entwicklung auf der Faser (Ingrainfarben). Ein sehr wichtiges Entwicklungsverfahren ist die Diazotierung auf der Faser und die hierauf folgende Kupplung mit Aminen und Phenolen. Das Verfahren ist anwendbar für die Farbstoffe, die diazotierbare Aminogruppen enthalten; es wird dann auf der Faser durch die Kupplung ein Polyazofarbstoff erzeugt. Fast immer erzielt man eine wesentliche Erhöhung der Waschechtheit, mitunter auch der Licht- und Säureechtheit.

Zur Diazotierung wird die in üblicher Weise mit dem direkt ziehenden Farbstoff gefärbte Baumwolle $^1/_4{}^h$ kalt in einem Bade behandelt, welches für mittlere und helle Färbungen mit $1^1/_2$—2% Natriumnitrit und 5% Salzsäure von 20° *Bé*, für dunkle Färbungen mit $2^1/_2$—3% Nitrit und $7^1/_2$% Salzsäure angesetzt ist, dann in schwacher Salzsäure gespült. Es ist zu beachten, daß die diazotierten Färbungen licht-, hitze- und alkaliempfindlich sind; es muß daher eine sofortige Entwicklung durch Behandeln im Entwicklerbade stattfinden. Als Entwickler können dienen: β-Naphthol (Entwickler A, Rotentwickler), Phenol (Gelbentwickler), Resorcin, Äthyl-β-naphthylamin (Bordeauxentwickler), m-Phenylendiamin, Toluylendiamin (Entwickler C oder E), Naphthylamināther, Aminodiphenylamin (Entwickler AD), Phenylmethylpyrazolon (Entwickler Z), 2,8-Aminonaphthol-6-sulfosäure, Blauentwickler AN, Entwickler G u. s. f. Phenole löst man in verdünnter Lauge, die Diamine in Wasser, Naphthylamināther und Echtblauentwickler in verdünnter Säure; man verwendet je nach der Tiefe der Färbung 1—2% Entwickler vom Fasergewicht.

Das Resultat der Diazotierung und Entwicklung ist vielfach eine Nuancenveränderung; so gibt das Primulin, bei welchem das Verfahren zuerst zur Anwendung kam, direkt ein unechtes Gelb, dagegen diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt ein Rot, mit Bordeauxentwickler ein Bordeaux, die sich durch gute Waschechtheit auszeichnen und eine große Verwendung finden.

Das Verfahren hat sich in der Praxis als derart wertvoll erwiesen, daß für diese Entwicklungsart spezielle Farbstoffe erzeugt werden, von denen insbesondere die Diazofarben, Diazolichtfarben, die Diazanilfarben, die Diaminazofarben (*I. G.*), die Rosanthrene, Diazo- und Diazoechtfarben (*Ciba*) u. a. m. erwähnt seien. Außerdem können viele andere direkte Farben in dieser Art entwickelt werden; das Verfahren ist insbesondere wertvoll für braune Töne (Diaminbraun M, V, S, Baumwollbraun N, A), dann vor allem für dunkelblaue und schwarze Farben.

Von den blauen Farbstoffen seien erwähnt die Diaminogenblau, die, in Verbindung mit Diaminazoblau diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt, Indigotöne zu erzeugen gestatten, dann Diaminogen B, Diaminneron, Oxydiaminogen, Diaminschwarz BH, RO, Azodiaminschwarz u. s. w., die diazotiert und mit passenden Entwicklern für viele Verwendungszwecke brauchbare Schwarz ergeben. In ähnlicher Weise sind die Diazofarben zu verwenden, von denen die Diazogelb R, -brillantorange, -geranin, -brillantscharlach, -bordeaux, -braun, -blau, indigoblau, -schwarz, -echtschwarz u. a. m. angeführt seien. Verhältnismäßig selten behandelt man die diazotierte Färbung mit verdünnter, etwa 50° warmer Sodalösung nach, wobei man $2^1/_2$—5% Soda vom Fasergewicht benutzt, so z. B. bei Diamincatechu, Dianilschwarz CR u. a. m.

Entwicklung mit Diazo-p-nitranilin. Ein sehr wichtiges Entwicklungsverfahren, welches wesentlich einfacher als das Diazotier- und Entwicklungsverfahren ist, bildet die Kupplung auf der Faser mittels Diazo-p-nitranilins. Es können nach diesem Verfahren alle die Farbstoffe entwickelt werden, welche kupplungsfähige Amino- oder Hydroxylgruppen enthalten und bei denen die Vergrößerung des Moleküls und die damit verbundene Vertiefung der Farbe und Erhöhung der Echtheit durch Bildung von Diazoamino-, Aminoazo- oder Oxyazoderivaten der aufgefärbten Farbstoffe bewirkt wird. Vielfach haben die Farbenfabriken für diesen Zweck eigene Farbstoffklassen erzeugt, so die Parafarben, die Nitrazolfarben, Paraphorfarben, Paranilfarbstoffe, Nitranil- und Paranitranilfarbstoffe u. s. w., die in allen Tönen vertreten sind und große Bedeutung auch für den Zeugdruck erlangt haben.

Das Entwicklungsverfahren gestaltet sich so, daß die mit den betreffenden Farbstoffen gefärbte Faser in einem kalten, verdünnten Bade von Diazo-p-nitranilin $^1/_2{}^h$ hantiert wird.

1 *kg* p-Nitranilin wird in 10 *l* Wasser und $2^1/_2$ *l* Salzsäure (20° *Bé*) warm gelöst, dann durch Zusatz von 20 *l* kaltem Wasser fein ausgefällt und mit 0,55 *kg* Natriumnitrit, das man, in wenig Wasser gelöst, auf einmal zufügt, diazotiert. Die erhaltene klare Lösung wird auf 100 *l* eingestellt; sie kann an einem kühlen Ort im Dunkeln längere Zeit aufbewahrt werden. Vor Gebrauch stumpft man die Lösung ab, indem man pro 1 *l* 10 *g* Soda und 5 *g* Natriumacetat zufügt. Zum Entwickeln der hellen und mittleren Töne (1—2%) verwendet man etwa 0,35%, für dunkle Töne (2—4%) etwa 0,7% p-Nitranilin vom Fasergewicht.

Bedeutend vereinfacht wird die Entwicklung, wenn man die im Handel befindlichen, festen Präparate von Diazo-p-nitranilin verwendet: Nitrazol C, Parazol, Azophorrot NP, Paranil u. s. w. Bloß beim Färben auf mechanischen Apparaten empfiehlt es sich, nicht abzustumpfen, dann aber die Entwicklermenge um $^1/_4$—$^1/_3$ zu erhöhen. Nach der Entwicklung im kalten Bade wird gespült und ev. geseift. Natürlich kann man auch mit anderen Diazolösungen entwickeln (m-Nitranilin, Benzidin u.s.f.), doch haben sich diese verhältnismäßig wenig eingeführt.

Die Anzahl der durch Kupplung zu entwickelnden Farbstoffe ist erheblich; es seien daher nur einige angeführt:

Primulin, Toluylenorange R (dessen direkte Färbung wertlos ist), Diaminechtgelb A, Diaminnitrazol-braun, -orange R, -scharlach A, -bordeaux GB, -violett R und -schwarz, Oxydiamin-orange R, G und -braun G, RW, Baumwollbraun A, N, Plutoorange G, Para-gelb R, -orange G, -scharlach G, -granat, -braun, -grün, bronze, -blau G, R, -schwarz 2G, B, R, Dianil-braun und -schwarz u. s. w.

Entwicklung mit Formaldehyd. Die Entwicklung mit Formaldehyd hat besonders den Zweck, die Wasch- und Walkechtheit zu erhöhen. Die gefärbte Faser wird etwa $^1/_2{}^h$ bei 60—90° in einem Bade behandelt, welches mit 3% Formaldehyd, ev. unter Zusatz von 1—2% Essigsäure, angesetzt ist. Die chemische Veränderung des Farbstoffes dürfte in der Weise erfolgen, daß 2 Farbstoffmoleküle durch den CH_2-Rest verknüpft werden. Auch für diese Nachbehandlung sind teilweise besondere Farbstoffklassen hergestellt worden, so die Diaminaldehydfarben, die Benzoformfarben und Plutoformfarben (*I. G.*), die Formylfarben (*Geigy*), z. B.:

Diaminaldehyd-orange G, ER, -scharlach 2G, -braun G, R, VS, -blau B, -schwarz B, BB, FG, FB, Benzoform-gelb R, -orange G, -rot G, 2GF, -bordeaux R, -braun R, 4R, VL, -violett B, blau B, 2BL, Plutoformschwarz 3GL, L, Isodiphenylschwarz R u. s. w. Doch sind auch Oxydiaminschwarz und Paradiaminschwarz geeignet (für Schwarz ev. unter Zusatz von 1—2% Bichromat).

Verschiedene Nachbehandlungsmethoden. Durch Nachbehandlung mit $^1/_2$%iger Chlorkalklösung kann die unechte gelbe Primulinfärbung in ein hervorragend echtes Gelborange übergeführt werden. Zur Erhöhung der Säureechtheit direkter roter Farbstoffe empfahlen *M. L. B.* die Nachbehandlung mit Solidogen A, d. i. das Chlorhydrat des Einwirkungsproduktes von Formaldehyd auf Gemenge von o- und p-Toluidin, doch hat sich das Verfahren kaum eingeführt.

Schwefelfarben.

Zu diesen gehören: Schwefelfarben, Katigenfarben, Thiogenfarben, Immedialfarben, Kryogenfarben, Auronalfarben der *I. G.*, Pyrogen- und Thiophenolfarbstoffe (*Ciba*), Eclipsfarben (*Geigy*), Thionalfarben (*Sandoz*) u. s. w.

Charakteristisch für die Schwefelfarben ist ihr Färbeverfahren. Sie werden mit Schwefelnatrium gelöst und unter Zusatz von Soda und Kochsalz oder Glaubersalz gefärbt. Die Menge des Schwefelnatriums hängt von der jeweiligen Marke ab, beträgt

aber vielfach das doppelte Farbstoffgewicht. Ein geringer Überschuß schadet nicht, bei Verwendung zu großer Mengen wird die Anfärbung zurückgehalten. Der Sodazusatz (für gewisse Marken verwendet man auch Natronlauge) bewirkt die Beschleunigung der Lösung; er dient auch zur Wasserkorrektion bei hartem Wasser. Geringe Zusätze von Türkischrotöl, Universalöl u. dgl. m. erhöhen die Netzbarkeit und befördern das Egalisieren; bei harten Wässern verwendet man die kalkunempfindlichen Netzmittel. Mitunter sind auch geringe Zusätze von Glucose, Leim u. s. w. für verschiedene Farbstoffe empfehlenswert. Die Gegenwart von Schwefelnatrium bedingt die Verwendung von Holzkufen, eisernen oder verbleiten Apparaten. Wie bei den direkten Farben empfiehlt es sich, auf kurzem Bade zu färben; das Flottenverhältnis zum Baumwollgewicht betrage nicht mehr als höchstens 1:20; in der Jiggerfärberei und in der Apparatenfärberei kann es bis auf 1:4 vermindert werden. Im allgemeinen wird nahe bei Kochhitze gefärbt, insbesondere bei Herstellung dunkler Töne, u. zw. einstündig. In gewissen Fällen kann man auch bei 50° oder kalt färben (Kryogenfarben, Kaltschwarz). Auch bei den Schwefelfarben muß man, da die Bäder nicht ausgezogen werden, bei dunklen Tönen möglichst auf stehendem Bade färben, wobei das erste Bad stärker angesetzt wird als die folgenden; vom dritten Bade an tritt eine Stabilisierung ein, indem dann die Farbstoffkonzentration nahezu unverändert bleibt. Die Farbstoffmenge richtet sich selbstredend nach der Stärke des Farbstoffs und der Tiefe der zu erhaltenden Färbung; man rechnet angenähert 8–12% für Schwarz (20% bei verdünnten Marken), 4–8% für dunkle Braun, Blau, Grün, Gelb u. s. w., für helle Töne entsprechend weniger. Der Salzzusatz wird bei den stehenden Bädern am besten durch Spindeln kontrolliert; für mittlere Töne soll die Dichte 3° *Bé* nicht übersteigen, bei satten Tönen kann sie im Mittel 6° *Bé* betragen, ausnahmsweise werden auch Bäder mit 7–8° *Bé* verwendet; über 9° *Bé* neigen verschiedene Farbstoffe zum Bronzieren.

Die außerordentlich große Anzahl der vorhandenen Schwefelfarben macht es zur Unmöglichkeit, hier die verschiedenen Ansätze der Färbebäder anzuführen. Zur Zurechtfindung seien daher nur wenige typische Beispiele angeführt. So kann der Ansatz des Färbebades von Schwefelschwarz *konz.* (Schwefelschwarz T), Thiogenschwarz, Immedialschwarz N u. s. w. aus folgender Tabelle ersehen werden:

Flottenverhältnis	Farbstoff			Schwefelnatrium			Soda calc.			Glaubersalz calc.		
	erstes	zweites	drittes	erstes	zweites	drittes	erstes	zweites	drittes	erstes	zweites	drittes
	Bad (%)			Bad (%)			Bad (%)			Bad (%)		
1: 4	12	9,5	7	36	18	14	2,5	0,5	0,5	–	–	–
1: 8	12	9,5	7	36	18	14	4	1	0,75	15	–	–
1:12	12	9,5	7	36	18	14	5	1,5	1	25	5	–
1:20	12	9,5	7	36	18	14	6	2	1,5	50	10	5

Andere Töne als Schwarz werden nach folgendem Ansatz gefärbt:

Für helle Töne.

	Farbstoff	Schwefelnatrium	Soda	Glaubersalz
Erstes Bad	1–4%	4–10%	2–5 *g* pro 1 *l*	0–3 *g* pro 1 *l*
Zweites Bad (stehendes) . .	0,7–2,5%	2–5%	0,1–0,2%	–

Für mittlere und dunkle Töne.

	Farbstoff	Schwefelnatrium	Soda	Glaubersalz
Erstes Bad	4–20%	10–40%	3–5 *g* pro 1 *l*	3–20 *g* pro 1 *l*
Zweites Bad	2,5–10%	5–20%	0,2–0,5%	0–5%

Man färbt etwa eine Stunde für lebhafte Töne bzw. nahe bei Kochhitze bei dunklen Tönen; dann wird ausgequetscht, eine Stunde an der Luft zur Oxydation verhängt und hierauf erst gespült.

Von den verschiedenen Schwefelfarbstoffen gibt die folgende Aufzählung, die keineswegs vollständig ist, nach den erzeugten Tönen angeordnet, eine kleine Übersicht:

Gelb: Immedialgelb D, Schwefelgelb, Thiogengelb, Auronalgelb, Kryogengelb, Pyrogengelb.

Orange: Thiogenorange, Immedialorange, Auronalorange, Pyrogenorange.

Bordeaux und Violett: Thiogendunkelrot, Immedial-bordeaux, -braunrot, -purpur, -prune, -violett, Thiogen-purpur, -heliotrop, -violett.

Blau: Katigen-indigo, -azurin, -marineblau, -dunkelblau, Immedial-blau, -reinblau-, -direktblau, -indone, -indogen, Thiogen-dunkelblau, -blau, -cyanin, Melanogenblau, Pyrogenindigo, Pyrogen-direktblau, -tiefblau, und -cyanin, Schwefelblau, Schwefelindigo, Kryogendirektblau und -reinblau, Thiophor-indigo.

Grün: Katigengrün und -brillantgrün, Thionalbrillantgrün, Immedial-grün, -dunkelgrün, -brillantgrün, Thiogengrün, Pyrogengrün, Verde italiano.

Braun: Cachou de Laval, Thiocatechin, Immedial-braun, -dunkelbraun, -schwarzbraun, -catechu, Katigen-gelbbraun, -rotbraun, -schwarzbraun, -catechu, Auronalbraun, Pyrogenbraun, Pyrogenschwarzbraun.

Schwarz: Schwefelschwarz, Immedial-schwarz, -brillantschwarz, -carbon, -brillantcarbon, Indocarbon, Thiogenschwarz und -diamantschwarz, Kryogenschwarz, Anthrachinonschwarz, Pyrogenschwarz, Vidalschwarz, St.-Denis-Schwarz, Thiophenolschwarz u. s. w.

Mischtöne: Immedial-olive, -gelbolive, -khaki, -bronze, Schwefelolive, Thiogen-bronze und -khaki, Pyrogenolive und für waschechte Töne die Pyrogen-W-Marken u. s. w.

Besonders zahlreich vertreten sind die Schwarzmarken, und es hat sich das Färben von Schwefelschwarz ganz erheblich eingeführt, da die Echtheit der Schwefelfarben mit Ausnahme der Chlorechtheit, die meist mangelhaft ist, vorzüglich ist.

Zu beachten ist, daß die meisten Schwefelfarben wie die direkten Farben gefärbt werden können; nur in besonderen Fällen ist ein Färben unter der Flotte (mit knieförmig gebogenen Stäben bei Garn bzw. Unterflottenjigger bei Geweben) angezeigt. Nach dem Färben muß aber das Material gut und gleichmäßig abgequetscht werden. Hierauf muß gründlich gewaschen werden, bis das Waschwasser vollkommen farblos ist. Wichtig ist bei den mit Schwefelfarben gefärbten Waren, die sauer fertiggestellt werden (krachender Griff) oder zum sauren Überfärben bestimmt sind, eine Nachbehandlung mit Natriumacetat oder -formiat (3–10 *g* pro 1 *l*), um etwa gebildete Schwefelsäure zu beseitigen, welche angreift, ein Übelstand, der sich im Anfang der Verwendung der Schwefelfarben in unangenehmer Weise bemerkbar machte.

In gewissen Fällen ist auch bei Garn zur Verschönerung des Tones (Avivage) und zum Griffigmachen eine Behandlung mit Fetten, Schweinefett, Seife, Carbidöl (s. Textilöle) (1–3%), ev. unter Zusatz von Stärke, angezeigt. Wichtig ist dann weiter die Nachbehandlung der Schwefelfarben auf der Faser, welche die Echtheit der Färbungen so erhöht, daß sie auch weitestgehenden Ansprüchen genügt, wie solche bei Vorhangstoffen, Marquisen, Brotbeutelstoffen, Uniformen u. s. w. gestellt werden. Die Nachbehandlung mit Schwermetallsalzen erhöht insbesondere die Licht- und Wetterechtheit. Sie erfolgt mit 3% Bichromat und 3–5% Essigsäure (6° *Bé*) (bzw. Ameisensäure) oder mit $1^1/_2$–2% Bichromat, $1^1/_2$–2% Kupfersulfat und 3–5% Essigsäure $^1/_2{}^h$ nahe bei Kochhitze. An Stelle von Kupfersulfat, welches auf eisernen Apparaten nicht anwendbar ist, kann man auch Nickelsulfat verwenden, in einigen Fällen auch Zinksulfat und Cadmiumsulfat (Fixiersalz M), z. B. bei Melanogenblau. Die oxydative Nachbehandlung gewisser Blautöne kann mittels Natrium- oder Wasserstoffsuperoxyds erfolgen (1,6–8% Magnesiumsulfat und 0,4–2% Natriumsuperoxyd, $^1/_2{}^h$ kalt bis lau) bzw. mittels des sog. Immedialentwicklers (1–2% Entwickler $^1/_2{}^h$ bei 40°), so z. B. bei Immedialblau, Immedialneublau, Thiogenblau und anderen blauen Schwefelfarbstoffen.

Zum Aufsetzen der Schwefelfarben können basische Farben in kleinen Mengen benutzt werden, obgleich ihre Verwendung wenig anzuraten ist; direkte Farben können meist nicht mit Schwefelfarben verbunden werden. Dagegen können diese als Untergrund unter Anilinschwarz, ferner unter Küpenblau, auch unter auf der Faser erzeugten Azofarben, unter Blauholzschwarz u. s. w. dienen, so daß sie nicht nur als Eigenfarben, sondern auch in Verbindung mit anderen Farbstoffklassen zur Verwendung kommen.

Weiter möge bemerkt werden, daß auch einige im nächsten Kapitel zu besprechende Küpenfarben (Anthrarot B, Cibascharlach G, Helindonscharlach 2G u. a. m.) als Schwefelfarbstoffe gefärbt werden können, wie gewisse Schwefelfarben (Kryogenschwarz) auch auf der Küpe Verwendung finden können. Endlich möge noch erwähnt werden, daß Schwefelfarben vom gefärbten Gut durch Behandlung mit heißer verdünnter Schwefelnatriumlösung (2–10 *g* pro 1 *l*) teilweise abgezogen werden können, was zum Verbessern ungleicher oder zu tiefer Färbungen wichtig sein kann.

Küpenfarben.

Bis 1902 war Indigo der einzige Küpenfarbstoff (mit Ausnahme des nur vorübergehend gebrauchten Indophenols); seitdem sind zahlreiche Küpenfarben hergestellt worden, so daß z. Z. alle Töne vertreten sind.

Indigofärberei. Man unterscheidet im wesentlichen vier verschiedene Reduktionsverfahren, die folgenden Küpenarten entsprechen: Eisenvitriol-Kalkküpe, Zink-Kalkküpe, Hydrosulfitküpe und Gärungsküpe. Welcher Küpenart der Vorzug

zu geben ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab: von dem zu färbenden Material, ob Garn oder Gewebe, dann von der Küpeneinrichtung, weiterhin von der Preisfrage. Am billigsten ist die Eisenvitriolküpe, am teuersten die Hydrosulfitküpe; dafür ist letztere aber sauberer und übersichtlicher als die anderen Küpen. Die Hydrosulfitküpe kann entweder mit festem oder flüssigem Natriumhydrosulfit angesetzt werden oder man kann das Hydrosulfit in der Küpe selbst aus Bisulfit und Zinkstaub erzeugen, wodurch eine Abart, die Zink-Bisulfit-Natron- (bzw. Kalk-) Küpe, entsteht. Das Hydrosulfit zum Ansatz der Küpen stellt der Färber entweder selbst her aus Bisulfit und Zinkstaub, oder er benutzt das im Handel befindliche feste Natriumhydrosulfit oder die *konz.* Lösungen (Hydrosulfit O der *I. G.*, etwa 10%, Hydrosulfit *konz.* Pulver *Ciba*).

Die warme Gärungsküpe wird nur noch in Rußland, den Balkanländern und im Orient geführt; man benutzt zur Reduktion des Indigos zucker- oder stärkehaltige Materialien: Sirup, Kleie, Mehl, Datteln, Rosinen u. s. w. Die Durchfärbung ist meist besser als beim Färben auf den kalten, chemischen Küpen; außerdem erteilt diese Färbeart dem Fasermaterial einen eigentümlichen Küpengeruch (Indol), der vielfach als ein Zeichen für Echtheit angesehen wird, sich aber künstlich leicht durch Benutzung entsprechend riechender synthetischer Präparate nachahmen läßt.

Meist wird in der Indigofärberei so gearbeitet, daß man zunächst aus Indigo, Alkali und Reduktionsmittel eine Stammküpe herstellt, mit welcher man die sog. Färbeküpe speist, in der die Ausfärbung erfolgt. Es ist allerdings nötig, die Färbeküpe vorher vorzuschärfen, d. h. durch Zusatz von geringen Mengen Reduktionsmittel den in Wasser gelösten Sauerstoff zu entfernen.

Für die Garnfärberei benutzt man noch vielfach die Eisenvitriol-Kalkküpe oder die Zink-Kalkküpe, u. zw. hat der Färber eine Reihe kleiner Küpen, die in verschiedener Stärke angesetzt werden. Man beginnt mit der schwächsten Küpe, wo das Garn angebläut wird, und geht nach und nach auf die stärkeren Küpen, bis der gewünschte Ton erreicht ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß mit schwachen Küpen und langen Zügen ein besseres Durchfärben erreicht wird als mit starken Küpen, wo die Färbungen sehr oberflächlich ausfallen und daher leicht reibunecht sind. Nach jedem Zuge (Eintauchen der Ware in die Küpe) muß durch Liegen an der Luft oxydiert werden (Vergrünen).

Stückware färbt man auf der Tauchküpe mittels des Sternreifens (s. Abb. 21) in der Zink-Kalkküpe oder auf der Rouletten-Continueküpe, für welche am zweckmäßigsten die Hydrosulfitküpe verwendet wird. Die Hydrosulfitküpe ist unentbehrlich für die Apparatenfärberei, weil sie die einzige satzfreie Küpe darstellt. Baumwolle wird auf der Küpe kalt gefärbt (mit Ausnahme der Gärungsküpe, die auch warm gefärbt werden kann); bei steigender Temperatur nimmt die Affinität von Leukoindigo für die Faser erheblich ab. Nach dem Färben wird vergrünt, dann abgesäuert, um das Alkali abzustumpfen, und schließlich gespült.

Zur Erzielung bestimmter Töne können die Indigofärbungen übersetzt werden (Methylviolett); mitunter grundiert man auch mit Schwefelfarben (Melanogenblau) oder direktziehenden Farbstoffen (Benzopurpurin 4B) vor, wodurch eine geringe Ersparnis an Indigo erzielt werden kann.

Indigoküpen.

Eisenvitriol-Kalk-Stammküpe: 15 *kg* Indigo Teig, 20%, 12 *kg* Eisenvitriol, 15–18 *kg* Kalk, 300 *l* Wasser von 50°.

Zink-Kalk-Stammküpe: 25 *kg* Indigo Teig, 20%, 3 *kg* Zinkstaub, 10–12 *kg* Kalk, 300 *l* Wasser von 50°.

Hydrosulfit-Natron-Stammküpe: 50 *kg* Indigo Teig, 20%, 100 *l* Wasser, 20 *l* Natronlauge (40° *Bé*), 8,5 *kg* Hydrosulfitpulver (*I. G.*), 400 *l* Wasser.

Zink-Bisulfit-Natron-Stammküpe: 25 *kg* Indigo Teig, 20%, 20 *l* Wasser, 12½ *l* Natriumbisulfit (40° *Bé*), 2½ *kg* Zinkstaub ½ʰ rühren, dann: 12½ *l* Natronlauge (40° *Bé*), 200 *l* Wasser.

Hydrosulfit-Natron-Färbeküpe: 100 *l* Wasser, 50 *g* Hydrosulfit fest, ½ *l* Natronlauge (40° *Bé*), 100 *l* Stammküpe.

Andere Küpenfarben. Die seit 1902 dargestellten Küpenfarbstoffe spielen in der Echtbaumwollfärberei eine wichtige Rolle; es sind bereits zahlreiche Marken (etwa 600) in allen Tönen im Handel. Allerdings fehlt noch ein billiges Rot, das mit Eisfarbenrot konkurrieren könnte, sowie ein Schwarz, das dem Anilinschwarz in Schönheit und Billigkeit entspräche.

Die verschiedenen Firmen bringen die Küpenfarbstoffe unter Sammelnamen in den Handel, aus denen die Zusammengehörigkeit zu erkennen ist. Es sind dies insbesondere die Indanthrenfarben, Anthrafarben, Algolfarben, Helindonfarben, Hydronfarben der *I. G.*, Ciba- und Cibanonfarben (*Ciba*), Sandothrenfarben und Küpenfarben (*Sandoz*), von denen einige Marken zum Teil identisch sind. Die wichtigsten Küpenfarben sind die folgenden[1]:

Gelb: Indanthrengelb, Helindongelb, Indigogelb, Cibagelb, Cibanongelb, Leukolgelb, Algolgelb, Hydrongelb, Anthragelb.

Orange: Indanthren-orange und -goldorange, Helindonorange, Cibaorange, Cibanon-orange und -goldorange, Algol-orange und -brillantorange.

Rot: Indanthren-scharlach, -rot, -bordeaux, -rosa, Helindon-echtscharlach, -scharlach, -rot, -rosa, Algol-rot, -brillantrot, -rosa, -scharlach, Alizarinindigorot, Algolbordeaux, Ciba-rot, -scharlach, -bordeaux, -rosa, Cibanonrot, Thioindigo-rot und -scharlach.

Violett: Indanthrenviolett, Algol-violett und -brillantviolett, Alizarinindigoviolett, Algolkorinth, Alizarinindigograu, Helindonviolett, Ciba-violett und -heliotrop, Cibanonviolett, Hydronviolett.

Blau: Indigo, Brillantindigo, Indanthren-blau und dunkelblau, Algolblau, Alizarinindigo, Bromindigo, Helindonblau, Cibablau, Cibanonblau, Hydronblau.

Grün: Helindongrün, Cibagrün, Cibanongrün, Anthragrün, Alizarinindigogrün, Leukoldunkelgrün, Algol-grün und -oliv, Indanthren-olive; dann die leuchtenden Indanthrenbrillantgrünmarken B, GG, 4G.

Braun: Indanthren-braun, -rotbraun, -marron, Helindonbraun, Leukolbraun, Algolbraun, Cibabraun, Cibanonbraun.

Grau und Schwarz: Algol-grau und -schwarz, Indanthren-grau und -schwarz, Helindon-grau und -schwarz, Cibagrau, Cibanon-schwarz-grau, Hydronblauschwarz, Indigoschwarz Ciba, Cibaschwarz, Küpendruckschwarz.

Bei den indigoiden Küpenfarben (Ciba-, Helindonfarben sowie Anthrarot B) wird meist eine Stammküpe angesetzt, welche nach Bedarf der mit Hydrosulfit und Alkali vorgeschärften Färbeküpe zugesetzt wird, während bei den Anthrachinonderivaten (Indanthren-, Algol-, Anthra-, Cibanonfarben) im allgemeinen und besonders in den Fällen, wo der Farbstoff aus den Bädern vollständig aufzieht, eine Auflösung mittels Hydrosulfits und Alkalis im Färbebade selbst erfolgt. Das Färbebad wird somit nicht weiter benutzt.

Zur Herstellung der Stammküpen wird der gewöhnlich in Pastenform vorliegende Farbstoff mit Natronlauge angerührt, dann mit heißem Wasser und mitunter mit geeigneten Zusätzen (Ricinusölseife, Monopolseife, Monopolbrillantöl, Turkonöl, Solutionssalz u. s. w.), die ein besseres Egalisieren und Durchdringen bewirken sollen, versetzt. Zu der fein verteilten Suspension des Farbstoffs gibt man hierauf die Hydrosulfitlösung oder zweckmäßiger direkt Natriumhydrosulfit in Pulver. Es wird einige Male kräftig durchgerührt und bis zur völligen Reduktion stehen gelassen; wie beim Ansatz mit Indigo ist vielfach eine Temperatur von 50–60° empfehlenswert.

Die Reduktion ist beendet, wenn der Farbstoff vollkommen in Lösung übergegangen ist. Die Färbeküpe, d. h. das Färbebad, wird bei Verwendung von hartem Wasser zunächst durch Sodazusatz entkalkt; hierauf wird vorgeschärft, indem man pro 1000 *l* Wasser 100–150 *g* Hydrosulfit und 50–75 cm^3 Natronlauge (40° *Bé*) zusetzt. Nach vorsichtigem Umrühren läßt man $^1/_2$–1 h stehen und fügt dann die Stammküpe zu; beim Färben hält man die Temperatur immer höher als 30°. Das Aufziehen wird bei tiefen Tönen durch Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz begünstigt. Erfolgt der Ansatz des Färbebades direkt ohne die Herstellung einer Stammküpe, so sind dieselben Vorsichtsmaßregeln zu gebrauchen.

Zur Herstellung des Färbebades mit den verküpbaren Anthrachinonfarbstoffen ist die Menge der Natronlauge hauptsächlich nach dem Volumen der Färbeflotte zu bemessen; sie soll für helle und dunkle Töne 1,5–2 *l* zu 40° *Bé* pro 100 *l* Bad betragen. Das Bad wird auf 40–50° gehalten, dann das Hydrosulfitpulver eingestreut, welches je nach der zu erzielenden Farbtiefe 1–4 *g* beträgt. Zuletzt wird der mit wenig heißem Wasser angeteigte Farbstoff durch ein Sieb zugegeben und bis zur vollkommenen Auflösung des Farbstoffs unter zeitweiligem Rühren stehen gelassen. Je nach der Konstitution des Farbstoffs liegt die Färbetemperatur zwischen der Umgebungstemperatur und 60°. Wichtig ist dieser Umstand bei Mischungen, da es sich empfiehlt, zur Erzielung egaler Nuancen nur solche Farbstoffe zu mischen, die bei gleicher Temperatur gefärbt werden. Nach dem Färben wird zuerst in einem Bade, das pro 100 *l* etwa 10 *g* Hydrosulfit enthält, gespült, dann zur vollständigen Entfernung der Natronlauge mit Schwefelsäure (1 cm^3 pro 1 *l*) gesäuert, gründlich gespült und kochend geseift.

Garn im Strang wird in offenen Kufen gefärbt. Bei der Cops- und Kreuzspulenfärberei auf Apparaten ist es wesentlich, die überschüssige Flotte nach dem Färben rasch und gründlich aus dem Material zu entfernen und gleichzeitig die Oxydation vorzunehmen. Stückware wird in Jiggern und Rollenkufen (letztere auch für Continuebetrieb) gefärbt, wie Garn sofort ausgequetscht und nach der Oxydation gewaschen und geseift.

[1] Eine vollständige Aufzeichnung findet man in J. FORMÁNEK und KNOP, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Bd. II, 4. Lieferung (Springer), Berlin 1927.

Für Stückware kommen außerdem zur Herstellung heller, gleichmäßig und gut durchgefärbter Töne nach dem Pflatsch- oder Klotzverfahren noch besondere Methoden in Betracht. Die gebleichte Ware wird mit dem leicht verdickten Farbstoff geklotzt oder auf der Druckmaschine gepflatscht, dann aufgerollt und $^3/_4{}^h$ bei 60–65° in einem Jigger entwickelt, welcher ein Bad enthält, das aus Hydrosulfit, Natronlauge und ev. Glaubersalz besteht. Es ist wesentlich, daß der Jigger nahezu vollkommen gefüllt ist und die Aufrollwalzen sich nahe an der Flottenoberfläche befinden. Nach dem Entwickeln wird gut gespült, dem ersten Waschwasser etwa 15–20 *g* Hydrosulfitpulver pro 100 *l* zugegeben, gespült, gesäuert, nochmals gespült und $^1/_2{}^h$ kochend geseift. Das Gewebe kann auch mit der verdickten Mischung von Farbstoff und Eisenvitriol gepflatscht, hierauf in der Hotflue getrocknet und zum Entwickeln durch ein heißes Laugenbad geführt werden.

Zur Herstellung heller und mittlerer Färbungen auf dem Klotzwege empfiehlt die *I. G.* folgende Vorschrift: 20 *g* Algolfarbstoff, 300 *g* Wasser, 10 *g* Natronlauge (36° *Bé*), 6 *g* Hydrosulfit. Man verküpt bei 60°, klotzt 2mal in der Küpe auf der Klotzmaschine und passiert hierauf durch ein Chromierbad mit 5 *g* Bichromat und 50 *cm*³ Essigsäure in 1 *l*, spült und trocknet.

Färbevorschriften für Küpenfarben.

Indanthrenblau RS auf Garn (*I. G.*). 10%ige Färbung für 22½ *kg*: 500 *l* Wasser, 2¼ *kg* Indanthrenblau RS Teig, 6 *l* Natronlauge (40° *Bé*), 560 *g* Hydrosulfit Pulver bei 60–70° lösen, $^3/_4{}^h$ bei 60° färben, dann spülen, absäuern und kochend seifen.

Hydronblau (*I. G.*) für 22½ *kg* Ware: 450 *l* Wasser, 5½ *kg* Hydronblau R Teig, 2¾ *kg* Hydrosulfit Pulver, 2¾ *kg* Natronlauge (40° *Bé*), 1^h bei 50–60° färben.

Cibaviolett B auf Garn (*Ciba*), 20%ige Färbung für 22 *kg* Garn. Stammküpe: 4,5 *kg* Cibaviolett B Teig, 45 *l* Wasser, 1,35 *l* Natronlauge (36° *Bé*), 1 *kg* Hydrosulfit *konz.* Pulver $^1/_4{}^h$ bei 80°. Färbeküpe: 450 *l* Wasser von 60°, 250 *cm*³ Natronlauge (36° *Bé*), 200 *g* Hydrosulfit + Stammküpe. $^1/_2{}^h$ bei 60° färben, auswinden, $^1/_2{}^h$ oxydieren, spülen und kochend seifen.

Cibanonorange 6R auf Garn (*Ciba*), 10%ige Färbung auf Garn für 22,5 *kg*. Garn. 500 *l* Wasser 40–50°, 2¼ *kg* Cibanonorange 6R Teig, 3 *l* Natronlauge (36° *Bé*), 1 *kg* Hydrosulfit *konz.* Pulver, 15–20′ verküpen lassen, 10 *kg* Kochsalz oder Glaubersalz calciniert, $^3/_4{}^h$ bei 40–50° färben, abwinden, $^1/_2{}^h$ oxydieren, spülen, absäuern, spülen und kochend seifen.

Algolrosa R auf Garn (*I. G.*), 5%ige Färbung für 22½ *kg*: 450 *l* Wasser 30°, 1¼ *kg* Farbstoff, 1125 *cm*³ Natronlauge (30° *Bé*), 675 *g* Hydrosulfit Pulver, 27 *kg* Glaubersalz krystallisiert, 1^h bei 25–30° färben, abwinden, $^1/_2{}^h$ oxydieren, spülen, absäuern und seifen.

Metallbeizenfärberei.

Die Färberei auf Metallbeizen bezweckt die Herstellung echtfarbiger Töne und wird daher trotz ihrer Umständlichkeit immer noch in gewissem Maße ausgeführt; namentlich besitzen einige typische Beizenfarben, vor allem Alizarinrot, noch erhebliche Bedeutung, während andere im Verschwinden begriffen sind.

Die drei wichtigsten Beizen sind die Tonerde-, Chrom- und Eisenbeizen; außerdem finden auch Zinn- und Kupferbeizen und einige andere beschränkte Verwendung. Als Farbstoffe dienen vor allem die Alizarinfarben, sowohl die Anthrachinonfarbstoffe wie echtfarbige Beizenfarben (z. B. Azofarbstoffe), dann auch verschiedene Holzfarben: Blauholz, Gelbholz, Kreuzbeeren u. s. w., weiter Gerbstoffe, Catechu u. dgl.

Tonerdebeize. Die wichtigste Farbe auf Tonerdebeize ist das Alizarinrot bzw. Türkischrot, welches auf Tonerdebeize durch Auffärben von Alizarin bei Gegenwart von Ölbeize und Kalk erzeugt wird. Man unterscheidet meist Altrot und Neurot; bei ersterem wird mit Tournantöl (d. i. eine Ölemulsion in Sodalösung) geölt, während bei letzterem mit löslichem Öl (Türkischrotöl, Sulforicinat) gearbeitet wird, wodurch das Verfahren wesentlich vereinfacht wird. Außerdem kennt man gemischte und vereinfachte Verfahren, bei denen das Beizen und Färben in einem Bade bewerkstelligt werden soll (vgl. *D. R. P.* 128 997, 133 719 [*M. L. B.*] u. a. m.) bzw. die Lackentwicklung durch nachträgliches Dämpfen erreicht wird (Verfahren Erban-Specht).

Die Beizung mit Tonerde erfolgt bei Garn meist in der Weise, daß zunächst mit Sulforicinat (120–150 *g* pro 1 *l*) geölt, dann bei 40–50° getrocknet wird; hierauf kommt die Faser in basisch essigschwefelsaure Tonerde von 6° *Bé* bzw. basisch schwefelsaure Tonerde von 8° *Bé*; dann wird geschleudert und nochmals bei 45° getrocknet. Das Fixieren erfolgt durch ½-stündiges Umziehen auf einem Kreidebad (5 *g* pro 1 *l*) bei 50° bzw. mit Phosphat. Auf der mit Tonerde gebeizten Ware können dann die Alizarinfarben aufgefärbt und so Rot, Dunkelrot, Bordeaux, Granat und andere Töne mit Rotstich erzeugt werden.

Das Neurotverfahren beruht auf der Verwendung von löslichen Ölen (Türkischrotöle), das sind die Einwirkungsprodukte von *konz.* Schwefelsäure auf Ricinusöl, die

vollkommen in Alkalien (Natronlauge und Ammoniak) löslich sind. Die Ölung kann in einer Operation erreicht werden, so daß das Verfahren ganz erheblich abgekürzt wird. Man rechnet zur Erzeugung von Altrot annähernd 20 Tage, während Neurot in 5–8 Tagen gefärbt werden kann; durch die vereinfachte Färbeweise ist auch der Gestehungspreis auf die Hälfte des alten Preises gesunken (40 Pf. pro engl. Pfund Altrot gegen 20 Pf. für Neurot).

Neurot auf Garn. Das in üblicher Weise mit Soda unter Druck abgekochte, dann gewaschene und getrocknete Garn passiert die Ölbeize, die etwa 100–150 *g* Türkischrotöl pro 1 *l* enthält. Bei großen Partien, wie sie in der Türkischrotfärberei meist üblich sind, wird die Operation auf einer entsprechend gebauten Passiermaschine vorgenommen (z. B. der ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A.-G., Zittau i. S.).

Nun wird bei 65° während 12h getrocknet, um die Fixierung der Ölbeize zu bewirken. Hierauf folgt das Beizen in basisch-schwefelsaurer Tonerde oder Tonerdeacetat von 6–8° *Bé* in der Kälte. Die Tonerde verbindet sich mit der Ölbeize zu ölsaurer Tonerde; um sie aber vollständig unlöslich zu machen, ist eine Fixierung notwendig, die darin besteht, daß das gebeizte Garn in einem Bade von Schlämmkreide oder phosphorsaurem Natrium bei 50° durchgezogen wird. Es wird nun gründlich gewaschen, um sämtliche Fremdsubstanzen zu entfernen; dann wird zum Färben geschritten, welches mit etwa 8–10% Alizarin vom Garngewicht unter Zusatz von etwas Calciumacetat und Tannin erfolgt. Mitunter gibt man etwas Türkischrotöl ins Bad, was die Lebhaftigkeit der Farbe erhöht. Die Färbung des Garnes ist dann allerdings nicht leuchtend rot, sondern noch trüb; zur vollen Lebhaftigkeit wird sie entwickelt durch 2stündiges Dämpfen bei 1 *Atm.* und nachfolgendes Seifen. Es kann auch die beim Altrot übliche Avivage im Druckkessel verwendet werden.

Das eben geschilderte Verfahren ist zahlreicher Änderungen fähig, die alle auf Vereinfachung und Zeitersparnis hinausgehen, und man kann wohl sagen, daß fast jede Färberei ihr eigenes Verfahren besitzt. Es würde hier zu weit führen, alle möglichen Varianten zu besprechen, die sich im Laufe der Zeit entwickelt haben.

Durch passende Auswahl der Alizarinmarken hat man es in der Hand, den gewünschten Rotton zu erzielen, also blaustichiges oder gelbstichiges Rot zu erzeugen; durch entsprechende Abschwächung der Beize und Verringerung des Farbstoffes erzeugt man Alizarinrosa in verschiedenen Tiefen.

Gefärbt wird Türkischrot vornehmlich auf Garn, dann aber auch auf Stückware. KORNFELD in Prag ist es auch gelungen, dieses umständliche Färbeverfahren auf gewickelte Garne (z. B. Cops) anzuwenden (*D. R. P.* 120464 [1901]). Bei diesem Verfahren kommt der Kalk in Form von Zuckerkalk zur Anwendung.

Alizarinrot auf Stückware. Im Prinzip wird die Alizarinrotfärberei auf Stückware wie auf Garn durchgeführt; auch hier hat sich eine Reihe vereinfachter Verfahren eingeführt. Folgendes der Praxis entstammende Verfahren möge als Anhaltspunkt dienen. Die Stücke werden mit Sulforicinat (150 *g* pro 1 *l*) geklotzt, auf der Hotflue getrocknet und dann 2h gedämpft. Hierauf folgt das Beizen in basisch-schwefelsaurer Tonerde, die mit 7,6 *kg* Aluminiumsulfat, 2,76 *kg* Krystallsoda und 60 *l* Wasser angesetzt wird. Man passiert 2mal auf dem Jigger, läßt $^1/_2$h aufgerollt liegen, um die Vereinigung der Beize mit dem Öle zu erreichen, und färbt dann zunächst auf dem Jigger im breiten Zustande, dann in der Färbekufe mit 500 *g* Alizarin, 20%, 200 *g* Zinnhydroxyd in Teig (aus $SnCl_4$ und Soda dargestellt), 80 *g* Türkischrotöl und 100 *g* Kreide pro 40 *m* Ware bei 60° 1$^1/_2$h aus. Dann wird gewaschen, getrocknet, 2h gedämpft und ev. geseift.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß auch dieses Verfahren zahlreichen Modifikationen zugänglich ist. Für Großproduktion hat sich in gewissen Fabriken das SCHLIEPERsche Verfahren mit Natriumaluminat eingeführt; für Glattrosa wird öfters das ERBAN-SPECHTsche Verfahren gebraucht. Es besteht darin, daß das Alizarin in Ammoniak unter Zusatz von Türkischrotöl gelöst wird (10 *g* Alizarin Teig, 20%, 20 cm^3 Ammoniak, 25%, 30 *g* Türkischrotöl, 40% pro 1 *l*); dann wird die Baumwolle in diesem Bade geklotzt, getrocknet, durch ein zweites Bad passiert, welches die Beize (15 *g* Tonerdeacetat [12° *Bé*], 2,5 cm^3 Calciumacetat [18° *Bé*], 2,5 cm^3 Essigsäure [6° *Bé*] pro 1 *l*) enthält, ev. nochmals getrocknet und die Farbe durch Dämpfen entwickelt.

Chrombeizen. Auf Garn wird die Chrombeize nur noch wenig gebraucht.

Das Beizen erfolgt durch Einlegen der abgekochten Garne über Nacht in eine Chlorchromlösung (20° *Bé*) oder Chrombeize GAI (12° *Bé*) (= chromsaures Chromoxyd), Auswinden und nachfolgende Fixation durch Waschen in kalkhaltigem Wasser oder durch Behandeln mit 50° warmer Sodalösung (20 *g* pro 1 *l*) auf der Wanne. Öfters wird vor oder nach der Metallbeize geölt, wie für Tonerde, oder mit Sumachextrakt vorgebeizt. Das Ausfärben erfolgt durch langes Kochen (2–2$^1/_2$h), meist in essigsaurem Bade; bei Alizarinrot und -orange ist ein Zusatz von essigsaurem Kalk angezeigt. Mit Alizarinblau kann man auf Chrombeize ein bleichechtes Dunkelblau färben.

Wichtiger als für Garn ist die Chrombeize für Stückware, wo die besten Resultate mit Chrombisulfit erhalten werden. Ein geringer Tanninzusatz zur Beize ist empfehlenswert, wenn beim Färben basische Farbstoffe zum Schönen gebraucht werden sollen. Das Färben kann im Strang erfolgen in essigsaurem Bade. Als Farbstoffe können verwendet werden: Alizarin, Alizarinorange, -braun, -blau, -grün, -viridin-schwarz S, Gallein, Cörulein, dann Gallocyaninfarbstoffe, ferner Holzfarben.

Chrombeize für Stückware.
300 *g* Chrombisulfit (22° *Bé*),
500 „ Wasser,
100 „ gebrannte Stärke,
50 „ Glycerin,
35 „ Salmiaksalz,
15 „ Tannin,
klotzen, 2' bei 100° dämpfen, degummieren.

Dunkelbraun auf Chrombeize (für 40 *m* Satin).
900 *g* Quercitronextrakt (30° *Bé*),
270 „ Anthracenbraun,
30 „ Prune pur,
45 „ Alizarin für Rot,
20 „ Blauholzextrakt (30° *Bé*),
200 „ Kreide.

Eisenbeizen. Eine gewisse Wichtigkeit besitzt noch die Eisenbeize für die Schwarzfärberei mit Blauholz; das Holzschwarz kann nach zahlreichen Vorschriften mit oder ohne Sumach (Sumachschwarz) sowohl auf Garn wie auf Gewebe gefärbt werden. Für Garn insbesondere hat Blauholzschwarz noch Anhänger infolge seiner Billigkeit und des erhaltenen Gutgewichts wegen; in der Stückfärberei ist aber seine Verwendung stark im Abnehmen begriffen. Keine Bedeutung mehr besitzt das Blauholz für die Graufärberei. Außerdem dient Eisenbeize noch für Violett-, Bordeaux- und Granattöne, dann für Dunkelgrün, die vollkommen licht-, chlor- und waschecht auf dieser Beize bei verhältnismäßig billigem Einstand ausgeführt werden können.

Zum Beizen von Garn wird die abgekochte Ware zunächst geölt, dann in holzessigsaures Eisen von 1/2—2° *Bé* am besten über Nacht eingelegt; dann wird gut gewaschen oder in verdünnter Wasserglaslösung (1 : 100) fixiert.

Bei Stückware klotzt man in Eisenpyrolignit entsprechender Grädigkeit und trocknet in der Hotflue; dann wird entweder 24h warm verhängt oder im Mather-Platt bei 80° entwickelt. Das Degummieren der Beize erfolgt auf der Kuhkotmaschine mit Silicat, Phosphat und Kreide; dann wird gefärbt. Reine Eisenbeize dient für Violett und Lila in allen Schattierungen, die man mit Alizarin erzeugt, dann für Grün mit Dinitrosoresorcin, mitunter auch für Kombinationsschwarz (Alizarin + Dinitrosoresorcin); wichtig war früher auch der Ätzartikel auf Schwarzbeize für den sog. Trauerartikel, der jetzt wohl nur noch in Anilinschwarz mit Weißreserve ausgeführt wird.

Blauholzfärberei.

Eisenschwarz auf Baumwollgarn. Da das Vorbeizen mit Tannin bessere Schwarz liefert, gibt man für gute Ware zunächst ein Sumachbad (es können aber auch Galläpfel, Myrobalanen, Catechu u. s. w. Verwendung finden). Für 25 *kg* Garn beträgt der Ansatz: 6 1/2 *kg* Sumachextrakt (30° *Bé*) auf 500 *l* Wasser, so daß etwa 30—40% Tannin vom Fasergewicht vorhanden sind. Man geht heiß ein, zieht 3mal um und läßt über Nacht im Bade liegen. Am andern Morgen wird ausgewrungen, dann geht man, ohne zu waschen, auf ein Eisenbad, welches z. B. 10 *l* salpetersaures Eisen (Rostbeize) von 41° *Bé* auf 500 *l* Wasser enthält (und bis etwa 3° *Bé* stark sein kann), und zieht in der Kälte etwa 1/2h um. Nun wird gründlich gewaschen, und, um das Eisen vollkommen zu fixieren, ein Kreidebad zugegeben, das man mit 2 *kg* Kreide in 500 *l* Wasser ansetzt. Die bereits mit Eisentannat vorgedunkelte Ware wird nun mit 2 *kg* festem Blauholzextrakt und 400 *g* Gelbholzextrakt (30° *Bé*) ausgefärbt; man geht kalt ein und steigt nach und nach zum Kochen. Hierauf kann ein Abdunkeln vorgenommen werden, indem man die Ware mit 400 *g* Eisenvitriol oder mit Kaliumbichromat bei 60° behandelt, wodurch ungenügend fixierter Farbstoff vollkommen unlöslich gemacht wird. Um den kupfrigen Ton des Schwarz zu beheben und die schöne veilchenblaue Blume des Blauholzschwarz zu entwickeln, ferner, um die durch den Färbeprozeß spröde und hart gewordene Faser wieder geschmeidig zu machen, wird endlich mit 2 *kg* Seife bei 60° geseift, dann gespült und getrocknet.

Alle vorgenannten Operationen werden in der Färbekufe vorgenommen; bei größeren Partien kann man selbstredend entsprechende Färbemaschinen gebrauchen.

Eisen-Kupfer-Schwarz auf Baumwollgarn. Das Baumwollgarn wird mit 8—10% Blauholzextrakt fest vom Fasergewicht etwa 1h bei 70—80° umgezogen; man steckt nachher ein und läßt bis zum andern Morgen liegen, zieht dann wieder um und wringt aus. Hierauf geht man auf das Eisen- und Kupfersulfatbad, dessen Stärke sich nach der zu erzielenden Nuance richtet (z. B. 10% $FeSO_4$), und zieht 1h um. Dann kommt die Ware wieder während 1 1/2h in das mit Soda alkalisch gemachte Blauholzbad und nachher noch einmal auf die Metallbeize; zum Schluß kann noch chromiert werden. Das Verfahren dauert etwa 20h; es geht aber der Färbeprozeß rascher, wenn man oxydierte Extrakte gebraucht; denn das Hämateïn gibt dann rasch den gewünschten Schwarzlack.

Man kann das Kupfer- und Eisenbad auch getrennt geben. Das wie vorhin mit 10% Blauholzextrakt gekochte Garn kommt auf ein kaltes Kupfersulfatbad (2 1/2% vom Baumwollgewicht) und wird 1/2h umgezogen; dann geht man auf das Blauholzbad (1h) zurück; schließlich wird mit 6% holzessigsaurem Eisen (18° *Bé*) 1h kalt behandelt und gespült. Für Tiefschwarz wird mit 1/2—1% Quercitronextrakt übersetzt; für grünstichiges Schwarz kann man Gelbholzextrakt mitverwenden. Auch das folgende Verfahren wird empfohlen: Das Baumwollgarn wird in einem Bade mit 10% Blauholzextrakt und 1% Kupfervitriol gekocht, dann läßt man etwa 24h an der Luft oxydieren und befestigt hierauf die Farbe in einem Bade, welches 3% Bichromat, 4% Eisenvitriol und 4% Kupfervitriol enthält. Hierauf wird gewaschen und getrocknet.

Reines Chromschwarz wird auf Baumwolle wenig gefärbt; eher wird ein Kupferchromschwarz gebraucht.

Baumwollstückfärberei. Auch in der Stückfärberei ist das Blauholzschwarz immer noch im Gebrauch. Im folgenden sei das Färbeverfahren im Stück kurz skizziert.

Die Stücke werden breit mit folgender Eisenbeize geklotzt:

165 *g* Eisenpyrolignit (14° *Bé*), 700 *g* Wasser, 60 *g* Gummiwasser, 60 *g* Essigsäure (6° *Bé*), 15 *g* Glycerin, dunkel.

Mitunter erfolgt ein gewisser Zusatz von essigsaurer Tonerde, der besonders bei Ätzware das Vergrünen der Stücke beim Lagern verhindern soll.

Nach dem Klotzen wird auf der Hotflue getrocknet, im Oxydationsapparat oxydiert oder verhängt, dann degummiert und ausgefärbt. Für ein mittleres Schwarz braucht man z. B. für 40 *m* Satin:

1500 *g* Blauholz geraspelt, 250 *g* Quercitronextrakt (30° *Bé*), 7 *g* Soda, 120 *g* Kreide; für Tiefschwarz entsprechend mehr.

Man färbt 1 ½ʰ bei Kochhitze aus; dann wird gewaschen und getrocknet.

Bei großer Lieferung läßt sich das Verfahren in der Weise vereinfachen, daß das Degummieren mit Kalk erfolgt und das Färben in breitem Zustande auf der Breitfärbemaschine ausgeführt wird.

Das Trocknen nach dem Klotzen mit Beize kann kaum entbehrt werden oder wenigstens nur für ganz helle Schwarz in Wegfall kommen; das Trocknen auf dem Trockentambour ist nicht angängig, da leicht zweiseitige Ware entsteht.

Nach dem eben besprochenen Verfahren werden noch immer gewisse Mengen von Futterstoffen gefärbt, besonders für Ware, die satiniert oder lüstriert wird, da die künstlichen Schwarz bei dieser Behandlung meist zu grau werden.

Man kann aber auch mit Columbiaschwarz, Oxydiaminschwarz färben und dann der Appreturmasse etwas Blauholz und Kupfersulfat zusetzen, wodurch das Schwarz vertieft und bei der Glanzappretur nicht zu hell ausfällt.

Verschiedene Beizen. Zinnbeizen finden meist Verwendung in Verbindung mit den Tonerdebeizen bei der Erzeugung gelbstichiger Rottöne sowie bei der Avivage von Rosafärbungen.

Kupferbeize dient mitunter in Verbindung mit der Eisenbeize zum Färben von Schwarz und Catechubraun. Mit dem Catechu kann man andere Holzfarben (Blauholz, Gelbholz, Quercitron) für Dunkelbraun und Gelbbraun, dann auch Anilinfarben (Fuchsin, Marron, Cerise u. s. w.) für Rotbraun kombinieren.

Basische Farben.

Das Färben der basischen Farben erfolgt auf Tanninbeize. Die Baumwolle wird zunächst mit Gerbstoffen beladen und diese dann durch Metallsalzbehandlung meist als Antimonlack, für dunkle Töne auch als Eisenlack, seltener als Zinnlack unlöslich niedergeschlagen.

Garn wird auf kurzer Flotte (etwa 10faches Wassergewicht) für helle Töne mit 1–2%, für mittlere Töne mit 3–4% und für dunkle Töne mit 5–6% Tannin vom Fasergewicht ½ʰ bei 90° hantiert; dann läßt man 6–12ʰ, am besten über Nacht, in der Flotte erkalten. Am andern Morgen wird ausgewunden oder geschleudert, dann mit ½–3% Brechweinstein (und etwas Kreide) bzw. Antimonsalz oder Antimonin[1] etwa 1ʰ bei 30° hantiert, dann gespült. Für dunkle Töne können statt der Antimonbeize auch holzessigsaures Eisen von 2–3° *Bé*, 5–10% Eisenvitriol und Kreide Verwendung finden, wodurch graue Gerbsäure-Eisenbeize auf der Faser niedergeschlagen wird. Die Beizbäder werden nicht ausgezogen, so daß sie für folgende Partien wieder gebraucht werden können, nachdem sie in entsprechender Weise nachgebessert wurden. Stückware wird meist auf dem Foulard geklotzt mit einer Lösung von 2–50 *g* Tannin pro 1 *l*, dann auf der Hotflue getrocknet und in der Roulettenküpe mit Brechweinstein (10 *g* pro 1 *l*) kalt fixiert und gewaschen.

An Stelle von Tannin (1 *kg*) kann man für dunkle Farben auf Garn auch Galläpfel (1,5–2 *kg*), Sumachextrakt, 25% (2–4 *kg*), Sumachblätter (4–6 *kg*) u. s. w. gebrauchen; für Stückware dient dagegen nur festes oder flüssiges Tannin (2 *kg*).

Als Ersatz für Gerbstoffe kann auch Katanol, eine Sulfosäure eines geschwefelten Kresols (*I. G.*) (*D. R. P.* 348 530, *Bayer*), dienen, welches, in Soda gelöst, direkt auf Baumwolle zieht, und sowohl auf dem Färbewege wie durch Klotzen gebraucht wird. Es erteilt der Faser eine schwachgelbe Färbung, die im allgemeinen nicht stört, und hat vor Tannin den großen Vorteil, von Eisensalzen nicht geschwärzt zu werden. Die Anwendung auf dem Klotzwege erfolgt z. B. in der Weise, daß man die Ware durch ein Bad passiert, welches mit 15–20 *g* Katanol O, in 1,5–2 *g* Soda gelöst, angesetzt ist, hierauf trocknet, dann breit mit verdünnter Essigsäure (5–10 *g* Essigsäure von 6° *Bé* pro 1 *l*) absäuert und spült. Das Färben erfolgt wie üblich in basischen Farben unter Zusatz von Essigsäure, kalt bis kochend. Die Echtheit der erzielten Färbungen ist dieselbe wie auf Tanninbeize; eine Nachbehandlung mit Auxanin B (*I. G.*), das komplexe Phosphorwolframsäure-Verbindungen enthalten dürfte, erhöht die Lichtechtheit.

Zum Ausfärben geht man in das Färbebad ein, welches vielfach 1–5% Essigsäure oder 2 bis 10% Alaun enthält, und fügt den nötigen basischen Farbstoff zweckmäßig in mehreren Portionen zu; dann steigt man nach und nach mit der Temperatur bis zu 70°, verbleibt etwa ½ʰ und färbt schließlich nahe bei Kochhitze fertig. Man kann die Waschechtheit der Färbungen erhöhen, wenn man die gefärbte Ware nochmals mit ¼–½% Tannin und ⅛–¼% Antimonsalz nachbehandelt bzw. auf die Beizbäder zurückgeht.

Die wichtigsten in der Baumwollfärberei gebrauchten basischen Farben sind aus folgender Zusammenstellung zu ersehen.

---

[1] 10 Tl. Brechweinstein entsprechen 9 Tl. Antimonsalz, 6½ Tl. Antimondoppelfluorid bzw. 10 Tl. Antimonoxalat, Antimonin oder Antimonlactat.

Gelb und Orange: Auramin, Thioflavin (Methylengelb), Chrysoidin, Rheonin, Euchrysin, Azophosphin, Flavophosphin, Phosphin, Tanninorange.

Rot: Fuchsin, Rubin, Cerise, Grenadin, Cardinal, Marron, Neufuchsin, Safranin, Rhodamine, Irisamin, Neutralrot, Safraninscharlach, Fuchsinscharlach, Rhodaminponceau.

Violett: Methylviolett, Krystallviolett, Tanninheliotrop, Methylenviolett, Methylenheliotrop, Rosolan.

Blau: Methylenblau, Thioninblau, Marineblau, Viktoriablau, Nilblau, Meldolablau, Neublau, Echtbaumwollblau, Neumethylenblau, Neutralblau, Indazin, Indoinblau.

Grün: Malachitgrün, Brillantgrün, Diamantgrün, Neuviktoriagrün, Methylengrün.

Braun und Grau: Vesuvin, Bismarckbraun, Manchesterbraun, Methylengrau, Nigrosin u. a. m.

Auf 40 *m* Satinware gebraucht man z. B. zur Erzeugung von Mittelblau: 30 *g* Methylenblau; für Mittelgrün: 30 *g* Malachitgrün und 10 *g* Auramin; für Dunkelrot: 50 *g* Rhodulinrot O und 10 *g* Auramin; für Dunkelviolett: 40 *g* Methylviolett und 10 *g* Safranin.

Daß die basischen Farben vielfach als Aufsatzmittel auf direkte Farben (Schwefel- und Beizenfarben) verwendet werden, wurde bereits mehrfach erwähnt.

Oxydationsfarben.

Die wichtigste Oxydationsfarbe ist das Anilinschwarz, dessen Besprechung infolge seiner ausgedehnten Anwendung etwas ausführlicher geschehen soll.

Färbeschwarz auf Garn. Versetzt man eine saure Anilinsalzlösung mit Bichromat, so entsteht ein Niederschlag von Anilinschwarz im Bade. Wird aber diese Operation in Gegenwart von Baumwollgarn vorgenommen, so bildet sich der Anilinschwarzlack auf der Faser und bleibt auf ihr haften, so daß bei genügender Konzentration durch Fällung ein Schwarz auf der Faser erzeugt wird.

Man kann nun entweder die Ausfärbung im kalten Bade vornehmen, wobei zur Schwarzbildung ziemlich konzentrierte Bäder nötig sind, oder die Ausführung bei höherer Temperatur bewirken, wobei in verdünnterem Bade gearbeitet wird. Das kalte Verfahren hat den Vorteil, daß die Kosten für Erhitzen des Bades erspart werden; dagegen tritt der Übelstand des Abrußens in viel höherem Maßstabe auf als bei dem warmen Verfahren. Dieser Nachteil erklärt sich durch die Bildungsweise des Schwarz, da die Fällung besonders in konzentriertem Bade mehr auf der Oberfläche der Faser erfolgt und die Farbe nicht genügend in das Innere eindringen kann. Es sind allerdings verschiedene Arbeitsweisen gefunden worden, um diesem Übelstande in weitgehendem Maße abzuhelfen.

Das Kaltfärbeverfahren wird folgendermaßen ausgeführt: man stellt zwei Lösungen her:

I. 6 *kg* Anilin in 9 *kg* Salzsäure, 12 *kg* Schwefelsäure und 200 *l* Wasser.

II. 12 *kg* Natriumbichromat in 200 *l* Wasser.

Zum Färben werden je 2 *l* jeder Lösung in einer Steingutschale gemischt und sofort 1 *kg* Baumwollgarn eingeführt und gut umgezogen, damit gleichmäßige Tränkung erfolge. Das Schwarz entwickelt sich in 1—2′; es ist stark bronzefarbig. In derselben Weise färbt man die ganze Partie weiter; dann werden die Stränge ausgewunden, um die überschüssige Flotte zu entfernen, und dann in einem geeigneten Dämpfapparat 20′ bei 1/4 *Atm.* gedämpft; hierauf wird gespült und geseift. Durch diese Operationen verändert sich der Ton des Schwarz, das bronzefarbige Aussehen verschwindet, und man erhält ein Kohlschwarz, das als praktisch unvergrünlich bezeichnet werden kann.

Andererseits wird das Kaltschwarz auch in verdünnterem Bade erzeugt, wobei allerdings die Entwicklung längere Zeit beansprucht.

Vielfach arbeitet man nach dem heißem Verfahren in verdünntem Bade. Für ein solches Einbadfärbeschwarz rechnet man 8—12%, im Mittel etwa 10% Anilinsalz vom Garngewicht, und es kann der Ansatz innerhalb gewisser Grenzen schwanken.

Man beschickt das Färbebad im Flottenverhältnis 1:30 mit: 10% Anilinsalz, 14% Salzsäure (22° *Bé*), 3,5% Schwefelsäure (66° *Bé*) und fügt nach dem Erkalten eine Lösung von 13% Natriumbichromat zu. (Alle Angaben beziehen sich auf Prozente vom Garngewicht.)

Man geht kalt mit dem Garn ein, zieht $^1/_2{}^h$ in der Kälte um und steigt dann innerhalb einer weiteren $^1/_2{}^h$ zum Kochen und läßt $^1/_4$—$^1/_2{}^h$ nachziehen. Das Garn ist nun schwarz gefärbt; es wird hierauf gut gespült, um den oberflächlich fixierten Lack zu entfernen. Hierauf wird kochend geseift, gelegentlich unter Zusatz von 1% Blauholzextrakt, um den Ton blauer zu erhalten.

Die Ausführung der Färbeoperationen erfolgt bei kleineren Partien auf der gewöhnlichen Färbekufe, wobei das Umziehen durch Hand bewirkt wird. Bei großen Partien, die bei Schwarz oft in Betracht kommen, empfiehlt sich die Verwendung einer Färbemaschine, die in verschiedenen Konstruktionen existiert und infolge der unvermeidlichen Einfärbung der Kufe nur für diesen Zweck gebraucht wird.

Auch das Spülen und das Seifen werden bei großen Partien selbstredend auf entsprechenden Garnwaschmaschinen vorgenommen.

Der Übelstand des Einbadschwarz ist, wie mehrfach schon erwähnt wurde, seine Reibunechtheit; auch erteilt es dem Garn eine gewisse Härte und Steifheit, die für verschiedene Zwecke störend ist. Es hat nicht an Vorschlägen gefehlt, um diesem Übelstande abzuhelfen; allerdings wird meistens die Arbeitsweise dadurch verwickelter.

Oxydationsschwarz auf Garn. Handelt es sich darum, ein reibechtes Schwarz zu erzeugen, wie ein solches für Strickgarn, Strumpfwaren u. s. w. nötig ist, so muß das Oxydationsverfahren eingeschlagen werden. Der leitende Gedanke ist der, auf das zu färbende Garn eine Anilinschwarzmischung aufzubringen, die in der Kälte beständig ist, bei höherer Temperatur sich aber zu Dunkelgrün entwickelt, welches durch Chromieren zu Schwarz umgewandelt wird. Übelstände der Oxydationsschwarz, meist Diamantschwarz genannt, sind die unvermeidliche Schwächung der Faser, die der bei der Oxydation auftretenden Salzsäure zuzuschreiben ist. Sie läßt sich bedeutend verringern durch Verwendung von gut gelüfteten Oxydationshängen einerseits, andererseits durch passende Zusätze: Tonerdeacetat, Tonerdelactat (*D. R. P.* 96600), Alkohol (MAROT und BONNET) u. s. w., welche tatsächlich eine schützende Wirkung ausüben. Dieses Schwarz wird viel in der Chemnitzer Gegend (LOUIS HERMSDORF in Chemnitz, GEBR. WOLF in Krimmitschau), dann in Troyes (CLÉMENT MAROT & Co.) gefärbt; doch werden die Verfahren im allgemeinen streng geheimgehalten, da ein gutes Diamantschwarzverfahren einen hohen finanziellen Wert darstellt. Für die Technik des Verfahrens kann die folgende Vorschrift dienen (NOELTING, LEHNE II. 151).

Das zu färbende Rohgarn wird zunächst ausgekocht, dann gespült und getrocknet. Für 100 *kg* Garn bereitet man sich ein Stammbad, welches aus: 15 *kg* Anilinsalz, 0,7 *kg* Kupfervitriol, 4,7 *kg* Natriumchlorat, 0,5 *kg* Salmiaksalz, 6,1 *kg* essigsaurer Tonerde (10° *Bé*) für 125 *l* Bad zu 8° *Bé* besteht. Von der Stammbeize werden etwa 10 *l* in eine Steingutschale gegeben und dann das Garn, Kilo für Kilo, imprägniert, wobei das absorbierte Bad durch Nachbessern von Stammbeize ersetzt wird. Das Garn muß genetzt, dann am Pfahle leicht ausgewunden werden; hierauf wird zentrifugiert, um den Überschuß der Flüssigkeit zu entfernen; dann kommt das Garn in die Oxydationskammer.

Die Oxydationskammer muß passend eingerichtet und vor allem mit einer kräftigen Absaugevorrichtung versehen sein, um die gebildeten sauren Dämpfe, die eine Schwächung der Faser verursachen, möglichst rasch abzusaugen. Man rechnet für 100 *kg* Garn einen Fassungsraum von etwa 80—100 m^3 bei einer Höhe von 4,5 *m*, also 4 *m* Breite und 5 *m* Länge. Die Garne werden entweder auf Stöcken aufgehängt oder bei großen Lieferungen auf entsprechende Oxydationshaspeln gewickelt.

Diese werden von den Maschinenfabriken in vertikaler oder horizontaler Ausführung geliefert; sie sind für die Bearbeitung großer Partien ganz unentbehrlich.

Die Temperatur der Kammer sei 30—35°; sie kann durch entsprechende Heizvorrichtungen reguliert werden. Den Verlauf der Oxydation verfolgt man durch an passender Stelle angebrachte Glasfenster, wo auch die Thermometer (trockenes und nasses Thermometer) angebracht sind.

Das mit dem Anilinklotz getränkte Garn ist schmutzigweiß; zunächst wird es getrocknet, was in etwa 4—6^h erfolgt. Die hierbei hellgrün gewordene Ware oxydiert sich dann weiter im Verlauf von etwa 8^h oder mehr bei 35°—30° (35° trockenes Thermometer, 30° feuchtes Thermometer), bis sie schwarzgrün geworden ist. Durch Chromieren wird nun das Schwarz vollkommen entwickelt. Will man allerdings ein unvergrünliches Schwarz erzeugen, so muß die Chromierung bei Gegenwart von Anilin vorgenommen werden (Überführung von Indaminschwarz in Azinschwarz bzw. Überfärbung mit Einbadschwarz); man behandelt dann das aus der Oxydationskammer kommende Garn pro 50 *kg* in einem Bade, das mit: 1000 *l* Wasser, 3 *kg* Natriumbichromat, 1 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*), 0,25 *kg* Anilinsalz angesetzt ist, bei etwa 50°, hierauf wird gespült und bei 80° mit Seife und Soda geseift.

Anilinschwarz auf Stückware. Besonders wichtig ist auch die Erzeugung von glattem Anilinschwarz auf Stückware für Satin u. dgl. m., die ebenfalls größtenteils unter Verwendung von Oxydationsschwarz vor sich geht.

Die Zusammensetzung des Klotzbades entspricht der bereits bei der Garnfärberei gegebenen; folgende Vorschrift, die im Elsaß gebraucht wird, hat sich technisch vollkommen im Großbetrieb bewährt.

Man klotzt die Stücke mit folgendem Anilinschwarzklotz:

I. In 145 *l* Wasser werden gelöst: 7,35 *kg* Natriumchlorat, 5,625 *kg* Kupfersulfat, 5,625 *kg* Chlorammon, 6,700 *kg* Eisennitratbeize (42° *Bé*).

II. In 110 *l* Wasser werden gelöst: 25 *l* Anilin, 22½ *l* Salzsäure (19° *Bé*), 4,25 *kg* Weinsäure.

Vor dem Gebrauch werden Lösung I und II vermischt und dann auf 300 *l* eingestellt, wobei zu beachten ist, daß die Mischung sich nur kurze Zeit unverändert hält.

Das Klotzen erfolgt auf dem Foulard, das Trocknen auf der angeschlossenen Hotflue (Trockenkammer mit heißer Luft oder mit Dampfplatten). Die eben trocken herauskommenden Stücke müssen sofort in die Oxydationshänge gebracht werden, da sonst durch die Reaktionswärme bei der Oxydation die Stücke bis zur Selbstentzündung erhitzt werden. Die Oxydation erfolgt wie bei Garnware bei einer Temperatur von 35°—30° innerhalb 6—8^h.

Bei großer Produktion werden auch hier kontinuierliche Oxydationsapparate verwendet, von denen besonders der von C. A. PREIBISCH in Reichenau bei Zittau (*D. R. P.* 32079) sich eingeführt hat. Die aus dem Foulard kommende Ware wird im ersten Teile des Apparates zunächst getrocknet und im zweiten Teile unter den günstigsten Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen (44—50°) oxydiert. Ventilatoren saugen die gebildeten sauren Gase möglichst rasch ab, wodurch der Angriff der Ware auf ein Minimum reduziert wird.

Die dunkelgrün aus der Oxydation kommenden Stücke werden nun durch Chromieren zu Schwarz entwickelt; dann wird auf der Waschmaschine gewaschen, geseift und ev. mit Quercitron aufgesetzt, um den richtigen Ton zu erhalten.

Das so erzeugte Schwarz ist allerdings vergrünlich; soll es für Schirmstoffe u. dgl. m. unvergrünlich gemacht werden, so ist eine Nachbehandlung nötig; entweder wird mit Dinitrosoresorcin nachgefärbt (welches sich auf dem vorhandenen Eisen fixiert) oder auf frischem Bade mit Oxydationsmitteln: Kaliumbichromat, Natriumchlorat, Kupfersalzen u. s. w. unter Zusatz geringer Mengen Anilinsalz kochend nachbehandelt. Die chromierten und getrockneten Stücke werden z. B. in einem Bade geklotzt, welches 10 *g* Anilinsalz, 10 *g* Kupferchlorid und 5 *g* Chlorat pro 1 *l* enthält, dann 2′ bei 100° gedämpft (vgl. SCHEURER, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **1902**, 132; F. WEBER, GROSHEINTZ, MURA, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **1900**, u. a. m.).

Dieses Verfahren zum Unvergrünlichmachen entspricht dem bei Garn bereits angeführten. Sehr gut, aber auch sehr teuer ist das Dämpfen mit Aluminiumchlorat unter Zusatz von Ferricyankalium (40 *g* Aluminiumsulfat, 25 *g* Kaliumchlorat, 3 *g* Ferricyankalium pro 1 *l*).

Ferner kann man Glattschwarz erzeugen auf dem Wege des Dämpfens mit Hilfe des in der Druckerei viel verwendeten Prussiatschwarz- (Prud'hommeschwarz). Die halbgebleichten Stücke werden mit folgendem Bade geklotzt: Anilinsalz 80 bis 130 *g*, Anilinöl 8—30 *g*, Natriumchlorat 30—40 *g*, Ferrocyankalium 55—95 *g* pro 1 *l* Wasser.

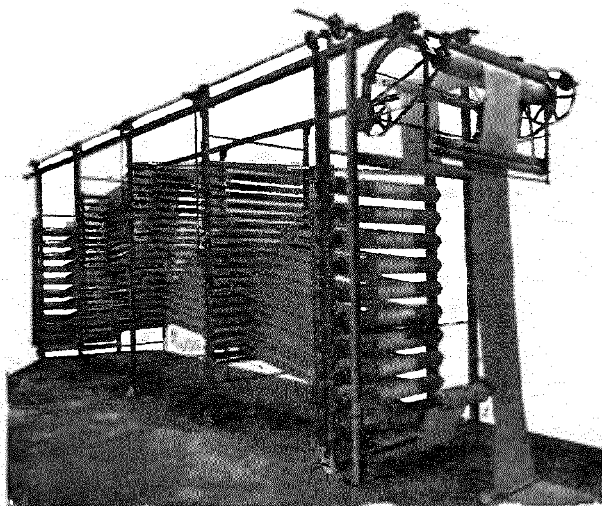


Abb. 23. Oxydationsapparat nach PREIBISCH (ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI A. G., Zittau i. Sa.).

Die Konzentration richtet sich einerseits nach der Tiefe des zu erreichenden Schwarz, andererseits aber auch nach der Warenqualität; je dünner die Ware, umso konzentrierter muß der Klotz sein. Die in der Hotflue getrockneten Stücke werden durch 2′ langes Dämpfen im Mather-Platt entwickelt; dann wird chromiert, gewaschen und ev. geseift. Das Verfahren ist rascher als das Oxydationsverfahren, der Angriff vielleicht weniger erheblich, die Vergrünbarkeit, da es sich um bei höherer Temperatur entwickeltes Schwarz handelt, wesentlich geringer als bei dem auf dem Oxydationswege erzeugten Schwarz; dagegen sind die Kosten wohl höher. Ganz unvergrünlich ist das Schwarz auch nicht; auch hierzu bedarf es einer nachträglichen Behandlung (vgl. o.).

Unvergrünliches Schwarz in einer Operation kann man erzeugen unter Verwendung von Diphenylschwarzbase I, d. i. p-Aminodiphenylamin, an Stelle von Anilin. Trotzdem das so erhaltene Schwarz vollkommen unvergrünlich in einer Operation, also ohne Nachbehandlung, erhalten werden kann und den Stoff fast kaum angreift, da die Oxydation bei Gegenwart von organischen Säuren vorgenommen werden kann, so hat es sich seines erheblichen Preises wegen doch nur in beschränktem Maße eingeführt und kommt nur für ganz leichte Ware in Betracht.

Bemerkenswert ist das GREEN patentierte Verfahren (*D. R. P.* 204 514; vgl. *Ztschr. Farben-ind.* **26**, 243 [1909]), in welchem kein Oxydationsmittel zugegeben wird, aber die Oxydation durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kupferchlorid erfolgt. Es muß in diesem Falle dem Anilinsalz etwas p-Phenylendiamin (oder p-Aminophenol) zugesetzt werden, welche unter diesen Bedingungen die Sauerstoffaufnahme ermöglichen. Das Schwarz wird in gewohnter Weise durch Hängen oder Dämpfen entwickelt. Auch andere Paradiamine können gebraucht werden (*D. R. P.* 208 518). Das GREENsche Verfahren ist für Baumwolle und Seide bestimmt. Durch Wegfall des Oxydations-

mittels wird das Schwarz billiger; trotzdem scheint es bis jetzt ausgedehntere praktische Anwendung nicht gefunden zu haben.

Dasselbe gilt von neueren Vorschlägen zur Erzeugung von Anilinschwarz, unter Zusatz von Milchsäure (GRANDMOUGIN und HAVAS, *D. R. P.* 275 845), von Rhodansalzen (EHRENZWEIG, *D. R. P.* 291 955, 314 660) u. s. w., welche sich wohl eher für den Kattundruck eignen. Als Oxydationsmittel ist auch Aktivin (s. d.) empfohlen worden (HALLER und HACKL, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 121 [1928]), dürfte aber wohl kaum mit Chlorat konkurrieren können.

Naphtholazofarben.

Die direkt auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarben spielen besonders in der Stückfärberei eine außerordentlich wichtige Rolle infolge der Einfachheit ihrer Erzeugung, der Lebhaftigkeit der erhaltenen Töne und der für viele Zwecke genügenden Echtheit.

Pararot[1]. Auf Garn wird Pararot gefärbt, indem das mit Soda abgekochte, dann gechlorte und getrocknete Garn auf der Kufe heiß mit β-Naphthollösung grundiert wird. Das Grundierungsbad enthält 25 *g* β-Naphthol (bzw. β-Naphthol R), welche in 25 *g* Natronlauge (38° *Bé*) gelöst sind, und 50—100 *g* Ricinusölseife (50%) pro 1 *l*. Es wird zweipfundweise umgezogen, gut abgewunden, egalisiert oder geschleudert, dann möglichst rasch in der dunklen Trockenstube bei 50—60° getrocknet. Nach dem Trocknen wird das abgekühlte Garn sofort entwickelt in einem Bade von neutralisiertem Diazo-p-nitranilin, welches 14 *g* p-Nitranilin pro 1 *l* enthält. Nach der Kupplung wird gespült und geseift.

Bei großer Lieferung kann das Naphtholieren auch auf sog. Passiermaschinen mit kleinen Flottentrögen ausgeführt werden; nach dem Imprägnieren muß auf der Schleuder der Überschuß an Flotte entfernt werden.

Für Stückware arbeitet man in der Weise, daß das Gewebe auf dem Foulard in β-Naphthollösung geklotzt, dann auf der Hotflue getrocknet wird. Die abgekühlten Stücke gehen dann durch eine neutralisierte p-Nitranilindiazolösung auf einem Breitfoulard, der mit einem Luftlauf versehen ist, damit die Kupplung sich vollenden kann. Es wird dazu ein kleines Farbchassis gebraucht, doch muß so rasch nachgebessert werden, als das durchlaufende Stück Flüssigkeit mitnimmt (etwa 1 *l* pro 1 *kg* Ware). Dann werden die Stücke breit oder im Strang gewaschen, hierauf bei 50-60° geseift. Die Naphtholgrundierung beträgt je nach der Tiefe des Rots 15-25 *g* pro 1 *l*; das Diazobad enthält wie für Garn am besten 14 *g* pro 1 *l* p-Nitranilin.

Sehr lebhafte Rotorangetöne erhält man ohne Öl in der Beize und unter Verminderung der Naphtholmenge (etwa 10 *g*).

Grundierung für Pararot: 15 *g* β-Naphthol (bzw. β-Naphthol R), 15 *g* Natronlauge (40° *Bé*), 50 *g* Ricinat (50%ig) auf 1 *l* verdünnen. Diazo-p-nitranilin: 14 *g* p-Nitranilin, 100 *g* heißes Wasser, 35 cm^3 Salzsäure (20° *Bé*), lösen, dann: 250 *g* kaltes Wasser, 50 *g* Eis, 7,5 *g* Natriumnitrit, 25 cm^3 Wasser, 35 *g* Natriumacetat auf 1 *l* verdünnen.

Naphthylaminbordeaux. Neben Pararot ist wichtig α-Naphthylaminbordeaux, welches auf β-naphtholgeklotzter Ware mit α-Diazonaphthalin erzeugt wird. Die Herstellung auf Garn bietet insoweit Schwierigkeiten, als die Zersetzlichkeit der Diazolösung die Erzielung gleichmäßiger Färbungen wesentlich erschwert. Dagegen ist diese Färbung auf Stückware sehr einfach und billig, und das so erzeugte Granat hat vielfach das Alizaringranat auf Eisen- und Tonerdebeize verdrängt. Die Grundierung geschieht mit β-Naphthol (15—25 pro 1 *l*); durch Zusatz von etwas α-Naphthol können wesentlich dunklere Töne erzeugt werden; doch ist es empfehlenswert, die α-Naphtholmenge nicht zu hoch zu bemessen, da die α-Naphtholazofarben weniger seifenecht sind als die β-Naphtholderivate.

Grundierung für Naphthylaminbordeaux: 25 *g* β-Naphthol, 25 *g* Natronlauge (40° *Bé*), 50 *g* Sulforicinat (50%ig) auf 1 *l*.

α-Diazonaphthalin: 14,3 *g* α-Naphthylamin, 300 cm^3 heißes Wasser, 10 cm^3 Salzsäure (22° *Bé*), heiß lösen, dann kalt rühren: 20 cm^3 Salzsäure (22° *Bé*), 200 *g* Eis, 7 *g* Nitrit, 50 cm^3 Wasser, 30 *g* Natriumacetat auf 1 *l*.

Andere Azofarben. An Stelle von p-Nitranilin kann zur Roterzeugung auch p-Nitro-o-anisidin Verwendung finden, welches blauere Rottöne ergibt; ferner kann ein Scharlach auf β-Naphtholgrund mit Chloranisidin gefärbt werden. Benzidin und Tolidin geben auf β-Naphthol dunkle Pucetöne, Dianisidin unter Kupferzusatz ein Dunkelblau, Diazo-p-nitranilin mit Chrysoidin, Vesuvin oder Bismarckbraun (Braunsalz R, G) dunkle Rotbraun (Parabraun).

---

[1] Vgl. F. ERBAN, Theorie und Praxis der Garnfärberei mit Azoentwicklern (Springer, Berlin).

Naphthol-AS-Farben. Neuerdings haben sich die Naphthol-AS-Entwicklungsfarben eingeführt, welche einerseits sehr echte Töne ergeben, andererseits auch den großen Vorteil besitzen, für die Baumwollfaser erhebliche Affinität zu besitzen, wodurch das Trocknen des gebeizten Garnes entbehrlich wird. In diesem Falle wird ein Formaldehydzusatz zum Beizbad gemacht, um die schädliche Einwirkung der Luft auszuschalten. (Bei Naphthol AS-G [Diacetacettolidid] unterbleibt dieser Zusatz.) Für die Stückfärberei empfiehlt sich das Trocknen nach dem Passieren durch das Klotzbad, da hierdurch reibechtere Färbungen entstehen.

Die erhaltenen Naphthol-AS-Färbungen sind ausgezeichnet waschecht und gut chlorecht; widerstehen dem Mercerisieren und dem Überfärben; einige sind auch beuch- und bleichecht. Durch passende Anwendung der verschiedenen AS-Naphthole mit den üblichen Basen lassen sich vornehmlich gelbe, orange, rote, bordeaux und Granattöne erzeugen, mit Echtblausalz B (Dianisidinsalz) gekupfert auch Blau, mit Echtschwarzbase LB (2-Äthoxybenzol-azo-α-naphthylamin) auch Schwarz. Cibanaphthol RP und andere Marken s. Bd. III, 437.

Mit diazotiertem p-Nitrotoluidin (Echtscharlach-G-Base) und Naphthol AS erhält man z. B. ein lebhaftes Rot, welches auf Garn insbesondere bedeutend leichter zu erzeugen ist als Türkischrot, dessen Erzeugung auf mercerisierter Ware erhebliche Schwierigkeiten macht.

Naphthol-AS-Echtscharlach-G-Base auf Stückware. Grundierung: 20 *g* Naphthol AS mit 30 *cm*³ Türkischrotöl und 30 *cm*³ Natronlauge (34° *Bé*) anteigen, mit heißem Wasser lösen auf 1 *l*.

Entwicklungsbad: 15 *g* Echtscharlach-G-Base in 30 *g* Salzsäure (22° *Bé*), 367,5 *g* kochendem Wasser lösen, 400 *g* Eis, dann: 37,5 *g* Nitritlösung 1 : 4. Nach 15′ abstumpfen mit 50 *g* Natriumacetat 1 : 1, 100 *g* Aluminiumsulfat 1 : 1 auf 1 *l*.

Die Grundierung erfolgt auf einem Dreiwalzenfoulard mit kleinem Chassis; dann wird in der Hotflue getrocknet, die gekühlte Ware durch das Entwicklerbad passiert (auf der Rollenkufe mit Luftgang oder Jigger), gut gewaschen, ev. gesäuert und kochend geseift.

Verschiedene Färbeverfahren.

Außer den wichtigen, in den vorstehenden Kapiteln eingehend besprochenen Färbeverfahren gibt es eine Reihe anderer, die entweder nur geringe oder örtliche Verwendung finden und daher kurz abgehandelt werden können.

Säurefarben. Säurefarben werden auf Baumwolle gefärbt, wenn lebhafte Töne verlangt werden, an die keinerlei Ansprüche an Waschechtheit gestellt werden. Besonders erwähnenswert sind die Croceine (Brillantcrocein M, R, B bis 9B), dann einige Ponceaumarken (FR, FRR), welche lebhafte Scharlachtöne von guter Lichtechtheit liefern, ferner Induline, Viktoriablau B, Nigrosin, dann auch die Wasserblau, Reinblau und Methylblau, Alkaliblau, die allerdings besser auf Tanninbeize gefärbt werden. Die Eosine sind weniger lichtecht als die Croceine, ergeben aber lebhaftere Töne.

Kondensationsfarben. Die sog. Kondensationsfarben, die aus ihren Komponenten auf der Faser selbst erzeugt werden, wie Nitrosoblau, Dinitrosoresorcinbraun u. ä. Kombinationen, besitzen für die eigentliche Färberei keine große Bedeutung; wichtiger sind sie im Kattundruck (s. Druckerei, Bd. III, 799, 815).

Naturfarbstoffe. Die Verwendung der wichtigeren beizenziehenden Naturfarbstoffe (Holzfarben): Blauholz, Catechu, Quercitron, Kreuzbeeren, Rotholz, Sandel für die Beizenfärberei, ferner der Gerbmaterialien: Tannin, Myrobalanen, Dividivi u. s. w. wurde bereits an früherer Stelle erwähnt. Der Gebrauch anderer Naturfarben hat fast völlig aufgehört.

Mineralfarben. Auch die Verwendung der Mineralfarben ist im Abnehmen begriffen, obgleich sie für bestimmte Zwecke kaum entbehrt werden können, da insbesondere ihre Lichtechtheit meist hervorragend ist. Ultramarin wird trotz seiner Säureempfindlichkeit zum Bläuen verwendet, ferner als plastische Farbe, wobei es mit Albumin fixiert werden muß. Für Ockertöne gebraucht man Eisenoxyd, welches bei dunkleren Tönen auf der Faser aus Ferroacetat und Soda oder Seife selbst erzeugt wird oder bei lichten Tönen auf Geweben durch Klotzen in einer Ockersuspension niedergeschlagen wird. Ein wasch- und lichtechtes Khaki erhält man auf der Faser durch Niederschlagen eines Gemisches von Eisen- und Chromoxyd; diese Farbe dient ihrer Echtheit wegen für Uniformtuche. Chromoxyd kann für trübe Grüntöne verwendet werden; wird aber ein lebhaftes Grün verlangt, so muß man GUIGNETs Grün mit Albumin fixieren (z. B. für Fenstervorhänge). Geringe Bedeutung besitzt Manganbister, da es schweißunecht ist; ein säureechteres Bister kann durch Umsetzung von Manganosalz mit Permanganat erzeugt werden. Eine gewisse Bedeutung besitzen noch Chromgelb und Chromorange, die sowohl auf Garn wie auf Stückware, z. B. für Fahnentuch, erzeugt werden. Bis jetzt gibt es keine künstlichen Farben, welche dieselbe volle Fülle hätten wie diese Mineralfarben; außerdem haben sie eine hervorragende Lichtechtheit, und bei Herstellung von Zündschnüren werden außerdem noch die oxydierenden Eigenschaften der Verbindungen mit ausgenutzt. Auch Berlinerblau (Kaliblau) wird in gewissen Gegenden noch gefärbt; die Farbe ist außerordentlich lichtecht, aber alkaliunecht.

Vorschriften für Mineralfarben.

Chromgelb auf Stückware: Klotzen in 150 *g* Bleinitrat, 1 *l* Wasser, 2 mal passieren, in der Hotflue trocknen, dann: 50 *g* Bichromat, 1 *l* Wasser bei 50° passieren, leicht spülen.

Manganbister auf Stückware: 8 *kg* Manganchlorür, 40 *l* Wasser, 6 *l* Tragant (60 *l*), 2 *kg* Natriumacetat, $^3/_4$ *l* Glycerin klotzen, in der Hotflue trocknen, dann passieren bei 40–50° durch: 800 *g* Kaliumpermanganat, 500 *g* Soda, 20 *l* Wasser.

GUIGNETs Grün: 27 *kg* GUIGNETs Grün Teig, 6 *l* Blutalbuminlösung (1000 *l*), 6 *kg* trockenes Blutalbumin mit der Millepointwalze klotzen, trocknen und 1ʰ dämpfen.

Verwendung der Baumwollfarbstoffe in den verschiedenen Industriezweigen.

Genau wie bei der Wollfärberei gilt auch hier als Regel, daß es keinen Zweck hat, echtere Färbungen zu erzeugen, als der Lebensdauer des Materials entspricht. Die lose Baumwolle wird insbesondere gefärbt zur Erzeugung starker Schußgarne, die vollkommen durchgefärbt sein müssen, was beim Färben in Garnform kaum erreichbar ist, dann auch zum Vorspinnen mit weißem oder anders gefärbtem Material (Baumwolle und Wolle), wobei sog. Melangen, Jaspégarne (Imitatgarne) u. dgl. m. für die Buntweberei hergestellt werden. Zum Färben in diesem Verarbeitungszustand eignen sich hauptsächlich direkte Farben und Schwefelfarben, die auf Apparaten gefärbt werden und daher die für diese Färbeart nötigen Eigenschaften besitzen müssen.

Am wichtigsten ist die Färberei von Garn, welches in Form von Stranggarn auf der Kufe oder in Apparaten, ferner als Kettgarn und Kreuzspulen für die Kette und in Form von Cops für Schuß zur Verwendung gelangt.

Die Herstellung gefärbter Gewebe kann entweder auf dem Wege der Färberei (Glattware) oder durch Verweben von gefärbtem Garn geschehen; in letzterem Fall kann man durch Verwendung bunter Garne auch gemusterte Gewebe erhalten (Buntweberei). Bei Ballstoffen, auf denen vielfach helle, lebhafte Töne verlangt werden, kann man auf Echtheit zugunsten der Lebhaftigkeit verzichten. Bei Korsettstoffen kommt hingegen hauptsächlich Schweiß- und Reibechtheit in Frage. Ein wichtiges Anwendungsgebiet der direktziehenden Farbstoffe ist die Färberei der Futterstoffe, von denen Reibechtheit und wohl auch Schweißechtheit verlangt wird. Der Bedeutung nach steht die Futterstoffbranche sowohl quantitativ wie qualitativ mit an erster Stelle, da hier die verschiedensten Färbungen erzeugt und zahlreiche Warenarten: Jaconas, Croisé, Satin, Köper, Taffet, Damast, Rips, Nessel u.s.w. veredelt werden. Vielfach kommt mercerisierte Ware zur Bearbeitung.

Auch für Trikotgewebe (Strümpfe, Handschuhe u. s. w.) sind die Ansprüche an die Lichtechtheit gering, an Wasch-, Reib- und Schweißechtheit groß. Vielfach verwendet man daher Diazotierfarben (Diazotierschwarz, für Rot Primulin-azo-β-naphthol, für Blau Diaminogenblau, Diazoechtblau), für mittlere und helle Töne direkte Farben oder auch Schwefelfarben.

Bei Blusen und Kleiderstoffen, welche der Mode entsprechend sowohl in Muster wie in Farbe außerordentlich wechselnd sind, können meist nur mittlere Ansprüche an die Echtheit gestellt werden, da vielfach lebhafte Töne, die nur mit Tanninfarben erzeugt werden können, in Verbindung mit anderen Farben vorkommen.

Wesentlich höhere Ansprüche, insbesondere bezüglich Lichtechtheit, werden an die glattgefärbte oder durch Weberei gemusterte Ware gestellt, welche für Konfektionsstoffe Verwendung finden soll. Solche Konfektionsware, welche als Kammgarnimitation für Arbeiterstoffe und billige Herrenkonfektion dient, muß mit echten Farben gefärbt werden. Für Schwarz dient Anilinschwarz, dann auch Schwefelschwarz bzw. Kombinationen beider; für die Buntfarben wird man den Schwefelfarben den Vorzug geben, da bei Glattware meistens dunklere Farben: Schwarz, Braun, Blau, Oliv u. s. w. bevorzugt werden.

Sehr echte Farben verlangt man dann weiter für die Buntgewebe, welche einer häufigen Wäsche unterworfen werden, wie Hemdenstoffe, Jacken-, Kittel-, Schürzen-, Matratzen- und Bettzeugstoffe, Frottierware, Tischzeuge u. s. w. Für diese dienen in erster Linie Indigo, dann Alizarinfarben, Naphthol-AS-Azofarben, *Ciba*-Naphtholfarben, die Küpenfarben, Schwefelfarben, außerdem Holzfarben und Catechu. Hervorragende Lichtechtheit müssen Möbeldamaste, Vorhangstoffe, Stoffe für Marquisen, für Rouleaux, für Zeltstoffe, Segeltuch, Flaggentuche u. s. w. aufweisen. Hier dienen neben den genannten Farbstoffen auch Mineralfarben: Chromgelb, Ocker, Chromoxyd, ein Gemisch von Chrom- und Eisensalzen für Khakitöne auf Uniformtuchen.

Die Auswahl richtet sich hier übrigens nicht nur nach der Farbenzusammenstellung, sondern sie ist auch wesentlich eine Preisfrage, da für echte Farben sowohl die Farbpreise wie die Farblöhne wesentlich ansteigen. In gewissen Fällen werden auch bleichechte Farben verlangt, die mit Weiß verwoben dem Bleichprozeß unterworfen werden. Es dürfen hierzu nur bestimmte Färbungen Verwendung finden, so Alizarinrot auf Tonerdebeize, Bordeaux und Granat auf Tonerdeeisenbeize, Alizarinorange auf Chrombeize, Alizarinblau auf Öl-Gerbstoff-Chrombeize, Anilinschwarz, Indigo, Naphthol-AS-Azofärbungen und eine größere Anzahl von Küpenfarben (Indanthrenfarben unter Zusatz von nitroanthrachinonsulfosaurem Natrium zur Beuchlauge).

Spezialitäten sind dann die Färberei von Buchbinderleinen, welche fast nur in Schwarz und Grün gefärbt werden und eine sehr dichte Appretur erhalten, von Moleskin, Cord, Samt, Velvet u. s. w., welche keine besonderen Färbemethoden, wohl aber gute maschinelle Einrichtungen zum Färben, insbesondere auch zum Appretieren benötigen. Schuhstoffe, Segeltuche, Zeltstoffe, Stoffe für Rucksäcke, Waggondecken u. s. w. verdienen eine besondere Erwähnung deshalb, weil mit ihrer Färberei eine wasserdichte Imprägnation verbunden ist. Diese bezweckt entweder, daß das Wasser nur abgestoßen wird, während die Poren zwischen den Fäden offen bleiben (porös-wasserdichte Imprägnation), oder daß gleichzeitig auch die Poren verschlossen werden. Den ersten Zweck erreicht man mit Lösungen von Wachs, Paraffin u. s. w., die in entsprechender Weise aufgebracht werden, den zweiten durch Niederschlagen von fettsaurer Tonerde auf der Faser, dann aber auch durch Klotzen mit einer Lösung von Kupferoxydammoniak, deren lösende Wirkung auf Cellulose hier zur Geltung kommt[1].

Färberei von Leinen, Halbleinen, Hanf, Ramie, Kapok.

Die in der Überschrift genannten Fasern können, da sie aus Cellulose bestehen, wie Baumwolle gefärbt werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Leinenfaser härter ist als die Baumwollfaser, also schwerer durchzufärben ist; andererseits benötigt sie aber aus diesem Grunde meist weniger Farbstoff. Daher wird auch beim Färben mit basischen Farben möglichst heiß tanniert und dem Färbebad Essigsäure bzw. Alaun zugegeben. Beim Färben mit direkten Farben vermindert man den Salzzusatz, erhöht dagegen die Sodamenge bzw. färbt unter Zusatz von 2–3% Seife oder Türkischrotöl, Monopolöl oder geeigneten Netzmitteln.

Einen wichtigen Artikel auf Leinen und Halbleinen bilden die blauen Arbeiterstoffe, welche wie die Baumwolle auf der Indigoküpe gefärbt werden. Zur Erzeugung vollkommen echter Ware werden neuerdings auch die Küpenfarben (Indanthren-, Algol-, Ciba-, Cibanon- und Helindonfarben) in der Leinenfärberei verwendet. Das Färben von Halbleinen (Baumwolle und Flachs) geschieht wie das von Leinen.

Die Hanffaser gleicht in ihrem Verhalten der Flachsfaser und kann daher wie diese gefärbt werden. Nur die feinsten Qualitäten werden bekanntlich auf Gewebe verarbeitet. Aus Preisrücksichten ist meistens die Verwendung teurer Farbstoffe ausgeschlossen, und so werden sauer ziehende Azofarbstoffe, dann vielfach basische Farbstoffe, auch Eosinfarben verwendet. Für helle Farben ist eine Bleichung der Faser nötig; hierfür wird der Hanf in einer 2–3%igen Wasserglaslösung eingeweicht, dann abgekocht, schwach gechlort und gesäuert.

Die Ramie kommt vollkommen weiß in den Handel. Sie wird nach dem Netzen wie Baumwolle gefärbt.

Die Kapokfaser wird zweckmäßig mit substantiven und basischen Farbstoffen gefärbt, da die stark alkalischen Bäder der Schwefel- und Küpenfarben die Faser schwächen würden.

Färben von Kunstseide (künstlichem Roßhaar, künstlichem Stroh).

Die Kunstseidenfärberei kann ebenfalls an die Baumwollfärberei angeschlossen werden, da Kunstseide aus Baumwolle erzeugt wird, je nach der Herstellung allerdings Verschiedenheiten in den färberischen Eigenschaften aufweist. Die Nitrocelluloseseide, deren Bedeutung stark zurückgeht, färbt sich direkt in basischen Farben ohne Beizung an, dagegen weniger in direkten Farben. Glanzstoff (Elberfelder Kunstseide, Kupferseide, Adlerseide, PAULY-Seide u. s. w.) sowie die Viscoseseide (Lunaseide, Vistra, Celta, Luftseide, Stapelfaser, Kunstwolle, Viscellingarn u. s. w.) zeigen gleichartiges Verhalten: große Verwandtschaft zu den direkten Farben, dagegen geringe Affinität für die basischen Farben.

Zur Bleichung wird die Kunstseide nötigenfalls mit Chlorsodalösung behandelt. Basische Farben färbt man auf Tannin-Antimonbeize (1–4% Tannin und 0,5–1% Salzsäure [20° *Bé*], 2^h bei 50–60° C, dann Brechweinsteinpassage) oder auf Katanol W (und Nachbehandlung mit Auxamin B), mit 2 bis 5% Essigsäure bei etwa 60° unter Zusatz von 1–2 cm^3 Tetracarnit pro 1 *l* Flotte. Außer den früher schon erwähnten basischen Farben haben sich die Janusfarben, besonders Janusschwarz, bewährt. Direkte Farben (Diamin-, Dianil- und Benzidinfarben) färbt man wie auf Baumwolle, u. zw. mit

---

[1] Vgl. PEARSON-KRAIS, Das Wasserdichtmachen von Textilien. Steinkopff, Dresden 1928.

0,5–1% Soda, 10–20% Glaubersalz krystallisiert und 1–2% Türkischrotöl bei 50–60° C. Nach dem Färben wird gespült und mit 0,5–1% Essigsäure abgesäuert. Für lichtechte Töne sind die Chloraminlichtfarben (*Sandoz*) empfehlenswert. Zur Erzeugung sehr echter Töne können die Schwefelfarben dienen. Sie werden für gröbere Kunstfasern: künstliches Roßhaar, künstliches Stroh, Meteor, Sirius, Excelsior u. s. w. verwendet; bei Kunstseide wohl eher für Effekte in stückfarbiger Ware, damit sie saures Überfärben aushalten. Ganz hervorragende Echtheit für Effektfäden u. s. w. erhält man ferner durch Verwendung von Küpenfarben, speziell Indanthrenfarben, die auf der Hydrosulfitküpe gefärbt werden. Für besonders lebhafte Töne werden auch Säurefarben (Eosin), Rose Bengale, Methylblau, Isaminblau gebraucht.

Die Acetatseide zeigt besondere Färbeeigenschaften; sie besitzt keinerlei Affinität für direkte Farben, dagegen für einige basische Farben und insbesondere für gewisse Aminoazoderivate, aromatische Phenol- und Aminokörper, namentlich der Anthrachinonreihe. Auf dieser Eigentümlichkeit beruht die Verwendung der Cellitecht-, Celliton-, Cellitonechtfarbstoffe und Cellitazole (*I. G.*), der Cibacetfarben (*Ciba*), der Artisildirektfarben und Imacolfarben (*Sandoz*), der Duranolfarben (BRITISH DYES LTD.) u. s. w., die mit 1–4 *g* Seife oder Türkischrotöl, in kurzem Bade, 1^h von 30–70° gefärbt werden. Einige basische Farben (auch gewisse Gallocyaninfarben) können direkt bei 50–60° im essigsauren Bade gefärbt werden, ev. unter Celloxanzusatz.

Die vorgeschlagene oberflächliche Verseifung der Acetatseide (MORK, *F. P.* 416702 [1910]), um sie für direkte Farben auffärbbar zu machen, hat sich nicht eingeführt; auch gewisse Farben, wie die Ionaminfarben (BRITISH DYES LTD.), die durch Abspalten der ω-ständigen Sulfogruppe während des Färbens unlöslich werden, haben nur vorübergehend Verwendung gefunden.

Für die Färberei in Schwefel- und Küpenfarben vgl. *D. R. P.* 415937.

Vielfach findet die Acetatseide zu Effektfäden Verwendung, in Verbindung mit den übrigen Gespinstfasern; die Färberei dieser Textilprodukte entspricht den für die Färberei gemischter Gewebe üblichen Methoden (s. später).

Der Acetatcellulose in färberischer Hinsicht ähnlich verhält sich das sog. „Immungarn" (*Sandoz*), welches durch Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf mit alkoholischer Natronlauge behandeltem Garn erzeugt wird. Es besitzt keinerlei Affinität für direkte, Schwefel- und Küpenfarben; dagegen ist es anfärbbar durch basische Farben, Gallocyaninfarben und gewisse Säurefarben; am besten färbt man es mit den Imacolfarben (*Sandoz*). Es dient zur Erzielung ungefärbter oder anders gefärbter Effekte in Verbindung mit nicht behandelter Ware. Durch Einwirkung von Ammoniak erhält man eine amidierte Faser (KARRER), welche sich mit sauren Farbstoffen direkt anfärbt.

Sog. chemische Stickereien erzeugt man mit Kunstseide auf Wollgrund, den man meist vor dem Färben mit verdünnter Natronlauge auflöst, wobei allerdings vorsichtig gearbeitet werden muß, um die Kunstseide nicht zu schwächen. Man führt solche Luftstickereien wohl auch auf Baumwolle aus, die mit sauren Salzen (Chloraluminium, Aluminiumchlorat, Chlormagnesium, Bisulfat u. s. w.) vorpräpariert wurde. Die Zerstörung des Grundes erfolgt in Carbonisieröfen, dann wird die morsche Baumwollfaser durch Schlagen entfernt und gewaschen. Nun gelangt die Stickerei zur Färberei, die unter Berücksichtigung der vorhin mitgeteilten Tatsachen geschieht. Seltener erfolgt die Zerstörung des Bodens nach dem Färben, doch wird dieses Verfahren besonders bei Schwarz verwendet; es empfiehlt sich dann, die Färbung mit Diazotierschwarz (Oxydiaminogen, Diaminogen u. s. w.) vorzunehmen.

Seidenfärberei.

Vorbereitung der Seide vor dem Färben. Die zum Veredeln bestimmte Seide wird meistens als abgekochte Seide (cuite) gefärbt, geringere Mengen in Form von Soupleseide; verhältnismäßig selten erfolgt dagegen die Verarbeitung als rohe Seide (Ecru- oder Hartseide).

Die Unterschiede in den verschiedenen Verarbeitungszuständen beruhen auf der Tatsache, daß die Seidenfaser aus der eigentlichen Seidensubstanz (Fibroin) und dem sie umhüllenden Seidenleim (Sericin) besteht. Wird letzterer durch Abkochen in Seifenlösung entfernt, so erhält die Seidenfaser ihre wertvollen Eigenschaften in höchstem Grade; sie wird hochglänzend und seidig weich. Allerdings tritt hierdurch ein wesentlicher Gewichtsverlust ein, der je nach der Seidenart 18–26% vom ursprünglichen Seidengewicht beträgt, also bei diesem kostbaren Fasermaterial Berücksichtigung verlangt. Durch die Beschwerungsmethoden wird allerdings der Verlust wieder ausgeglichen; er kann aber auch verringert werden durch teilweise Entbastung, wie dies bei der Soupleseide oder der Ecruseide der Fall ist. Letztere wird daher vor dem Färben bzw. Beschweren nur in lauwarmem Wasser genetzt, damit sie möglichst wenig an Gewicht verliert. Größer ist der Verlust bei der Soupleseide (5–10%), bei welcher ein Teil des Seidenleims abgezogen wird. Hierzu behandelt man sie in einem 40° warmen

Seifenbade (30% vom Seidengewicht); dann wird bei gelben Seiden in verdünntem Königswasser (2–3° *Bé*) gebleicht, hierauf wird geschwefelt und im verdünnten Säurebade (Schwefelsäure und Weinstein) heiß weich gemacht (soupliert), dann gespült und gefärbt. Zur Herstellung von abgekochter Seide wird mit 25–30% Seife vom Seidengewicht, bei 95°, durch 2maliges Umziehen in $1^1/_2$ bis 2^h entbastet, dann für helle Farben ein neues Seifenbad (Repassierbad) gegeben, welches nur mit 15% Seife angesetzt ist und in dem die Seide $^3/_4{}^h$ bei 95° verbleibt. Kochen ist zu vermeiden, da sonst Verwirrung eintreten kann. Das Repassierbad kann nach entsprechendem Seifenzusatz für eine frische Partie Rohseide dienen, während das erste Abziehbad nach entsprechendem Säurezusatz bis zur schwachsauren Reaktion als Bastseife beim Färben Verwendung findet.

Neuerdings hat sich auch das Entbasten der Seide im Seifenschaum eingeführt (GEBR. SCHMID, Basel, *D. R. P.* 179 229), welches auf besonderen Schaumkochapparaten (TILLMANN GERBER SÖHNE, Krefeld) erfolgt, in denen die Seide in den Schaum einer Seifenlösung von 20–25 *g* pro 1 *l* eingehängt wird. Durch die Entbastung werden die gelben Seiden auch entfärbt, indem der gelbe Farbstoff größtenteils abgezogen wird. Für helle Töne und für Weiß muß aber die Seide dennoch gebleicht werden, was entweder durch 12stündiges Schwefeln im nassen Zustande im Schwefelkasten geschieht oder neuerdings wohl auch mit Wasserstoffsuperoxyd bzw. Natriumperborat erfolgt. Letztere Bleiche ist auch für die Schappseide und die Tussahseide geboten, bei denen die Entbastung meist mit heißer Sodalösung (4% calcinierte Soda vom Seidengewicht) ausgeführt wird.

Mit dem Bleichen für Weiß kann man auch das Abtönen verbinden; es wird zu diesem Zweck die entbastete Seide im frischen Seifenbade mit geringen Mengen von Farbstoffen abgetönt, welche der Schwefelbleiche widerstehen (Alkaliblau, Alkaliviolett, Rhodamin, Rosolan, Patentblau u. s. w.); dann wird naß geschwefelt, hierauf gewaschen und im verdünnten Säurebade aviviert.

Beschwerung der Seide. Nur ein geringer Teil der Seide wird ohne Erschwerung gefärbt, z. B. solche, die für waschechtes Stickgarn, für Fahnenstoffe, Schirmstoffe, Effektfäden u. s. w. dient; der größte Teil aber wird vor dem Färben oder während desselben beschwert. So wird die schwarze Seide vielfach während des Färbeprozesses beschwert, während Couleurseide vor dem Färben beschwert wird. Der Zweck der Beschwerung ist ein doppelter: es soll einerseits der beim Abkochen eingetretene Verlust wieder eingeholt werden bzw. Übergewicht (über pari) erzielt werden; andererseits erreicht man durch die Beschwerung, daß die Fäden anschwellen, also voluminöser werden. Die beschwerte Seide ergibt also bei gleichem Gewicht eine größere Gewebefläche, und das erzeugte Gewebe ist außerdem griffiger und dichter.

Die wichtigste Seidencharge ist die Mineralbeschwerung (charge minérale), die vor dem Färben mittels Chlorzinns in Verbindung mit Natriumphosphat und Wasserglas durchgeführt wird.

Man arbeitet wie folgt: Die entbastete und gut abgewundene oder geschleuderte Seide wird $1-2^h$ in einem Chlorzinnbade (Pinkbad) von etwa 30° *Bé* bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Nach dem Waschen kommt die Seide in ein Bad von Natriumphosphat von 5–8° *Bé* 1^h bei 60°, dann wird wieder gewaschen. Man wiederholt die Operationen, je nach dem gewünschten Erschwerungsgrade bis 4mal. Nach dem letzten Phosphatbade kann man ein Bad von schwefelsaurer Tonerde von 5° *Bé* ($1-1^1/_2{}^h$ bei 40°) geben. Schließlich folgt ein Wasserglasbad von 4–5° *Bé* bei 50°. Hierauf wird gründlich gespült, ev. auch geseift und dann abgesäuert. Während ein Zinnbad etwa 5–20% Beschwerung über pari ergibt, kommt man mit 4 Bädern auf 80–100% über pari. In letzterem Fall ergeben 100 *kg* Rohseide 180–200 *kg* beschwerte Seide, die etwa 75 *kg* Seidensubstanz und 105–125 *kg* Beschwerung enthalten. Die Ausführung der Zinnphosphatsilicatcharge verlangt große Erfahrung und Vorsicht, da bei unsachgemäßem Arbeiten leicht große Ersatzansprüche an den Färber gerichtet werden können.

Die vegetabilische Beschwerung (charge végétale) wird mit Gerbstoffen ausgeführt; sie liefert mit 150–200% Sumach oder Gallusextrakt vom Seidengewicht etw 10% Beschwerung über pari. Die Beschwerung erfolgt meist nach dem Färben. Die Seide wird im Bastseifenbade gefärbt, dann setzt man 100–200% gebleichten Gallusextrakt oder Sumachextrakt (25° *Bé*) zu, hantiert weiter und läßt im Bade erkalten. Hierauf wird ev. nochmals nuanciert und aviviert. Diese Beschwerungsmethode kann nicht für Weiß und helle Farben Verwendung finden, wo die Zinncharge allein in Betracht kommt. Zum Färben von Schwarz braucht man Catechu und Dividiviextrakt, die dann in Verbindung mit der Eisenbeize und der Zinnbeize die gewünschte Beschwerung liefern.

Couleurfärberei. Die direkte Färberei der Seide erfolgt mit Säurefarbstoffen, basischen Farben und substantiven Farben; für echte Ware werden Beizenfarben, Küpenfarben und auch Schwefelfarben verwendet.

Die meisten sauren und basischen Farben werden auf gebrochenem Bastseifenbade gefärbt; dieses stellt man her, indem man die Bastseife, die vom Entschälen der Seide herrührt, dem Färbebade zufügt und mit so viel Schwefelsäure oder mit Essigsäure versetzt, bis es eben sauer reagiert. Das Färbebad enthält demnach außer der nötigen Farbstoffmenge noch mindestens 5–10 *l* Bastseife pro 100 *l* Bad, wenn möglich bis 25 *l*. Fehlt Bastseife, so kann ein Ersatzmittel dafür – 1,5 *kg* Seife, 300 *g* Gelatine, 100 *g* Olivenöl, 100 *g* Kochsalz, mit 50 *l* Wasser gekocht – hergestellt werden. Man geht mit der Seide bei 40–50° ein, erhitzt langsam zum Kochen und färbt $^3/_4{}^h$ nahe bei Kochhitze

aus. Bei satten Farben kann ein Nachziehen im abkühlenden Bade empfehlenswert sein. Ist die Ware mustergetreu, dann wird auf frischem Bade aviviert, um den Glanz, der durch die verschiedenen Operationen gelitten hat, wieder herzustellen und der Seide den ihr eigentümlichen Griff zu erteilen. Für nicht beschwerte Seide dient meist Schwefelsäure als Aviviermittel, für beschwerte nur organische Säuren, wie Essig-, Ameisen-, Milch-, Wein- oder Citronensäure; letztere kommen hauptsächlich in Betracht, wenn haltbarer Griff erteilt werden soll. Bei der Ölavivage kocht man 3–6% Olivenöl mit 2–3% Soda und der 3fachen Menge Wasser am Dampfrohr und fügt die entstandene Emulsion dem Avivierbade zu.

Von den in der Seidenfärberei gebrauchten Farbstoffen seien die folgenden genannt:

Säurefarben. Gelb: Chinolingelb, Naphtholgelb, Tartrazin, Flavazin, Säuregelb, Indischgelb, Azoflavin.

Orange und Rot: Orange Nr. 2, GG, Brillantorange, Brillantcrocein, Ponceau, Krystallponceau, Echtponceau, Echtrot, Azorubin, Bordeaux; Säurefuchsin, Säurerhodamin, Azocarmin.

Violett und Blau: Säureviolett, Formylviolett, Violamin, Methylblau, Alkaliblau, Lichtblau, Seidenblau, Patentblau, Cyanol, Echtblau, Indulin, Cyananthrol.

Grün: Säuregrün, Cyanolechtgrün, Brillantwalkgrün, Neptungrün.

Grau und Schwarz: Nigrosin, Seidengrau, Naphthylaminschwarz, Naphtholblauschwarz, Seidenschwarz u. s. w.

Basische Farben. Gelb, Orange und Braun: Auramin, Thioflavin, Euchrysin, Phosphin, Vesuvin, Chrysoidin.

Rot und Rosa: Rhodamine, Irisamin, Safranin, Fuchsin, Marron, Cerise, Grenadin u. s. w.

Grün: Malachitgrün, Brillantgrün, Diamantgrün, Methylengrün.

Blau und Violett: Methylviolett, Krystallviolett, Äthylviolett, Irisviolett, Rosolan; Methylenviolett, Neublau, Methylenblau, Viktoriablau, Neumethylenblau, Nilblau.

Grau und Schwarz: Methylengrau, Janusschwarz.

Im allgemeinen färbt man die sauren Farben mit Schwefelsäure, die basischen mit Essigsäure nach dem bereits oben mitgeteilten Verfahren; doch läßt sich eine scharfe Abtrennung nicht immer durchführen. So müssen die sauren Eosinfarbstoffe, die ihrer Schönheit wegen auf Seide wichtig sind (Eosin, Erythrosin, Phloxin, Rose Bengale u. s. w.), mit Essigsäure gefärbt werden. Die basischen Farben geben lebhafte und satte Töne ohne große Echtheit; man kann diese allerdings durch Nachbehandlung mit Tannin erhöhen. Wird größere Echtheit verlangt, für wasser-, wasch- und walkechte Farben auf Effektfäden, Stick- und Nähseide u. s. w., so können in gewissen Fällen substantive Farben (Diamin-, Dianil-, Benzidin-, Chlorantinlichtfarben) Verwendung finden, die in mit Essigsäure schwach gebrochenem Bastseifenbade gefärbt werden. Nach dem Färben wird gespült, ev. diazotiert, entwickelt oder gekuppelt, wie dies in der Baumwollfärberei üblich ist. Wird noch größere Echtheit verlangt, so können auch Schwefelfarben unter Zusatz von Glucose, Phosphat (*D. R. P.* 188 699) zur Anwendung kommen sowie einzelne Küpenfarben. Die hierfür benutzten echten Küpenfarben (Indanthrenseidenfarben) sind meist indigoide Farbstoffe, die auf schwachalkalischer Küpe gefärbt werden.

Beizenfärberei. Ganz echte Töne erhält man auch auf Seide mit Hilfe der Beizenfarbstoffe. Die Färbungen werden vielfach auf unbeschwerter Seide ausgeführt; es kommen hauptsächlich Tonerde- und Chrombeize in Betracht, seltener Eisenbeize.

Zum Beizen mit Tonerde wird die Seide 12^h in kalte Nitratbeize (10^0 *Bé*) eingelegt bzw. in ein Bad, das mit 60 *g* Alaun und 6 *g* Krystallsoda pro 1 *l* ($7-8^0$ *Bé*) angesetzt ist; am andern Morgen wird geschleudert und in einer $^1/_2{}^0$ *Bé* Wasserglaslösung $^1/_4{}^h$ fixiert. Das Färben erfolgt im gebrochenen Bastseifenbade. Für Alizarinrot und Orange ist neutrales Bad angezeigt, bei Rot außerdem eine Zugabe von essigsaurem Kalk nötig zur Erzielung einer feurigen Farbe. Die Tonerdebeize kommt hauptsächlich für Alizarinrot, dann für Alizarinorange und Mischtöne in Betracht.

Auf Tonerdebeize bzw. Zinntonerdebeize wird in dieser Weise das für rotes Fahnentuch dienende Seidengarn gefärbt, das vollkommen wetterecht sein muß.

Für dunklere Töne dient die Chrombeize. Die Seide wird über Nacht in eine kalte Chromchloridlösung von 20^0 *Bé* eingelegt, am folgenden Morgen gewaschen oder mit verdünnter Silicatlösung fixiert u. s. w. Zur Verwendung kommen vor allem Alizarinfarben, dann auch Gallocyaninfarben.

Schwarzfärberei. Ein besonderer Zweig der Beizenfärberei ist die Schwarzfärberei, die meist mit Blauholz ausgeführt wird.

Das Eigenartige der Seidenschwarzfärberei besteht darin, daß mit der Schwarzfärberei fast allgemein eine Beschwerung der Seide verbunden wird. Je nachdem man nun Rohseide, Souple-Seide oder entschälte Seide färbt, je nach dem gewünschten Beschwerungsgrade und dem Verbrauchszweck der Seide, ob z. B. für Samt, Litzen, Bänder, Schirmstoffe, für Taffet u. s. w., ändern sich die Färbemethoden in weitgehendem Maße. Es ist daher auf beschränktem Raume schwierig, eine vollständige Übersicht von ihnen zu geben, umsomehr, als die Verfahren vielfach nicht allgemein zugänglich sind.

Die Beschwerung der Seide erfolgt hauptsächlich durch Niederschlagen in der Faser von gerbsaurem Eisen und gerbsaurem Zinn, welche die Eigenschaft besitzen, der Seidenfaser eine Volumenvermehrung mit gleichzeitiger Gewichtsvermehrung zu erteilen, ohne ihre spezifischen Eigenschaften, Glanz, Elastizität u. s. w., zu mindern. Außerdem sei bemerkt, daß die beschwerte Seide durch Reibung nicht mehr elektrisch wird, also in der Weberei bedeutend einfacher zu verarbeiten ist.

Zur Beschwerung benutzt man einerseits die Rost- oder Schwarzbeize (rouille), d. i. basisches Ferrisulfat, welche als dunkelbraune Flüssigkeit vom *spez. Gew.* 1,4 (= 50° *Bé*) in den Handel kommt, dann das Stannichlorid (Pink), welches fast ausschließlich als wasserfreies Produkt Verwendung findet. Beide Metallsalze werden auf der Seidenfaser durch Wasser hydrolytisch sehr leicht gespalten, u. zw. erfolgt diese Operation mittels heißen Wassers (abbrennen) bei der Eisenbeize, bei der Zinnbeize dagegen mittels kalten Wassers. Das auf der Faser befindliche Eisenhydroxyd wird dann mit Ferrocyanwasserstoffsäure (gelbblausaures Kali-Salzsäure) in Berlinerblau übergeführt, das Zinnoxydhydrat dagegen mit Dinatriumphosphat abgestumpft und in Zinnatriumphosphat übergeführt. Beide Verbindungen: Berlinerblau und Zinnatriumphosphat besitzen nun die Eigentümlichkeit, Gerbsäure (insbesondere Catechu) in weit größerem Maße aufzunehmen als die ursprünglich auf der Faser niedergeschlagenen Eisen- bzw. Zinnhydroxyde. Überfärbt man schließlich mit Blauholz, so erhält man bei der Eisenbeize die sog. alte Färbung für Schwarz, während bei der Zinnbeize das sog. Monopolschwarz erzeugt wird, das vielfach das ältere Eisenschwarz verdrängt hat.

Das Eisenschwarz wird jetzt noch angewendet; es wird benutzt für cuite (abgekochte Seide) und für souple (Souple-Seide) hauptsächlich dann, wenn auf Wetterechtheit der Färbung und auf Beständigkeit des Stoffes geachtet werden muß, also vor allem in der Seidenschirmstoffindustrie. Die Ausführung erfolgt in der Art, daß die abgekochte Seide zuerst mit der Schwarzbeize, 30° *Bé* stark, behandelt wird; dann wird geschwungen, mit hartem Wasser gewaschen und mit heißem Wasser abgebrannt; man wiederholt diese Operationen dreimal. Nun folgt ein Seifenbad mit 20–40% Seife vom Seidengewicht; hierauf wird gewaschen; dann macht man blau mit 20–30% Blaukali und 20% Salzsäure bei 30°. Jetzt kommt die Seide auf ein 5–6° *Bé* starkes warmes Catechubad, in welchem die Seide langsam verarbeitet wird. Schließlich wird mit Blauholz auf Seifenbad unter Zusatz von Anilinfarben fertig gefärbt, dann aviviert. Ein besonders tiefes Blauschwarz (Supérieur- oder Bordeauxschwarz) erhält man, wenn man nach dem Catechubade mit Blauholz und Seife vorfärbt, dann in holzessigsaurem Eisen umzieht, wieder auf das Catechubad zurückgeht und mit Blauholz und Seife nochmals ausfärbt. Bemerkt sei, daß bei dem Eisenschwarz zum Ausfärben unoxydierte Blauholzextrakte verwendet werden.

Das eben geschilderte Schwarzverfahren, das verschiedene Variationen zuläßt, lieferte Anfang der Siebzigerjahre zunächst für Organsin 10–20% Beschwerung über pari, später bis zu 30–40%, bei Trame höchstens 70–80%.

1875 machte die Seidenfärberei BACKHAUS in Crefeld die Beobachtung, daß Zinnsalzzusatz zum Catechubade das Aufziehen des Gerbstoffes bedeutend erhöht, so daß Beschwerungen von 80–100% erhältlich sind, allerdings leicht unter Schwächung der Festigkeit des Fadens.

Ein Hochglanzschwarz mit 40–50% Erschwerung bedarf z. B. folgender Operationen: Abkochen der Seide, drei Eisenbeizen, Seifen, Blaumachen, wie oben ausgeführt; dann gibt man ein Catechubad mit 160% Catechu und 9% Zinnsalz, nochmals Catechubad ohne Zinn; weiter Vorfärben mit Blauholz und Seife, Waschen, hierauf holzessigsaures Eisen von 5° *Bé*, wieder mit Blauholz in wässerigem Bade färben, dann auf die Holzbeize zurück, Waschen, Abschwärzen mit Catechu, Ausfärben mit Blauholz und Seife, avivieren. Die Erschwerung kann aber leicht auf 80–100% gebracht werden; das so gefärbte Schwarz heißt daher wohl auch Schwerschwarz.

Ebenfalls im Anfang der Siebzigerjahre wurde das Beschweren der Rohsoupleseide mittels Chlorzinns in Lyon zuerst angewandt; zum Abstumpfen diente Soda. Das Verfahren wurde in den Achtzigerjahren auch in Deutschland und in der Schweiz eingeführt; es wurde roh gepinkt mit 30° *Bé* starker Pinksalzlösung, dann mit Soda behandelt, hierauf die Seide abgekocht und mit Eisenbeize, Blaukali und Catechu, wie vorhin beim Schwerschwarz erläutert, weiter erschwert. Mittels eines Pinkbades erhält man 40–60% Erschwerung, mit drei Bädern 90–110%, sodaß das Verfahren in bezug auf Erschwerung weit vorteilhafter als die Eisenbeize arbeitet. Wird nach dem Ausfärben mit Blauholz wieder auf Catechu zurückgegangen und die Operation wiederholt, so erhält man sog. Doppelschwarz.

Ein bedeutender Fortschritt wurde durch GILLET in Lyon erreicht, dessen hocherschwerte Schwarz mit hohem Glanz und vorzüglichem Griff längere Zeit unerreicht dastanden und der Firma eine führende Rolle verschafften. Das GILLETsche Verfahren hatte sich aus einem Verfahren der Firma BREDIN entwickelt, das als Überblaupinken bekannt ist. Es besteht darin, daß die eisengebeizte Seide nach dem Blaumachen in ein Chlorzinnbad kommt und hierauf mit phosphorsaurem Natrium behandelt wird. Dann wird geseift und mit Catechu beschwert. Beim Ausfärben mit Blauholz wird außerdem Alkaliblau 6B zugegeben.

Dieses Überblaupinkverfahren ist nun neuerdings durch das sog. Monopolschwarz verdrängt worden, welches z. Z. wohl das wichtigste Schwarzverfahren darstellt und darin besteht, daß in dem Überblaupinkverfahren die Eisenbeize und das Blaumachen wegfallen.

Die abgekochte Seide wird in bekannter Weise mit Zinnphosphat beschwert nach dem in der Couleurfärberei üblichen Verfahren. Man gibt z. B. drei Passagen; dann kommt die Seide vom Pink-Natriumphosphat auf ein warmes Seifenbad und hierauf direkt auf ein Catechubad, 60° warm. Hier wird die Seide 2^h umgezogen, wobei sie stark aufschwillt und eine dunkelgoldgelbe Farbe annimmt. Nun wird mit hartem Wasser gewaschen und ev. noch einmal auf Catechu gesetzt. Zum Färben gebraucht man etwa 60% Seife und 15% Blauholzextrakt fest (etwa 30% oxydiert) unter Zusatz von 1–3% Methylengrün bzw. Methylenblau. Zweck dieses Farbstoffes ist, den roten Stich des Blauholzes zu verdecken. Nun wird gewaschen und ein zweites Seifenbad mit oxydiertem Blauholz gegeben; endlich wird mit Öl und Essigsäure aviviert.

Dieses Verfahren ist heutzutage wohl in den meisten Seidenfärbereien üblich; es verlangt aber, wie das noch zu erwähnende Radium- oder Elektroschwarz, ein sehr reines, weiches Wasser, da sonst auf der Ware sehr lästige Ausblühungen von Kalkseife eintreten können, welche der fertigen Ware ein schmutziges Aussehen verleihen.

Eine weitere Vereinfachung wird dadurch erzielt, daß man die Beschwerung mit Catechu wegläßt und mit unoxydiertem Blauholz im Seifenbade beschwert. Die Beschwerung der Seide mit Blauholzextrakt wurde am 29. Mai 1909 zum ersten Male in einem Vortrag von HEERMANN erwähnt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Hämatein, welches eher Schwarz ergeben würde, keine so hohe Erschwerung gibt wie das Hämatoxylin; daher der Gebrauch von unoxydiertem Blauholzextrakt.

Das von der Firma LOHE in Elberfeld zuerst aufgebrachte Verfahren ist unter dem Namen Radiumschwarz oder Elektroschwarz bekannt und wird, wie folgt, durchgeführt. Die in üblicher Weise, wie für Couleur, mit Zinnphosphat beschwerte Seide wird in einem ersten Bade gefärbt, welches mit 100–110% Oleinseife und 100–110% Blauholzextrakt (fest unoxydiert) angesetzt ist. Man geht bei 45° ein, zieht 30–35′ um, erwärmt dann auf 55–65° und schließlich auf 75°, indem man immer je 30–35′ umzieht. Der sich bildende Hämatoxylinzinnlack ist nur blauviolett. Um das Schwarz zu erzielen, stellt man separat eine Lösung her aus 45 *kg* Seife, 2½ *kg* Methylengrün und ½ *kg* Methylenblau, die man in das Bad hineinsiebt. Hierin wird die violette Hämatoxylinzinnseide bei 60° ausgefärbt, wobei sie in ein schönes, blumiges Schwarz übergeht.

Zum Verfahren Blauholzschwarz LOHE, Elberfeld, ist noch zu bemerken, daß chemisch reines Hämatoxylin nur wenig chargiert, ja sogar eine Unterbeschwerung gibt – es zeigt sich hier die gleiche Erscheinung wie bei dem Versuch, Zinnseide mit reinem Catechu zu chargieren.

Zu erwähnen wären noch das *D. R. P.* 306782 von FR. MÜLLER, das dem Blauholzbad noch 50% phosphorsaures Natrium vom Gewicht der Seide zugibt, sowie die *D. R. P.* 305275, 305770, 392279, welche einen teilweisen Ersatz der teuren Seife durch Silicat bzw. Hydroxyde oder Carbonate der Alkalien anstreben, wodurch auch die Ausblühungen von Kalkseife verhindert würden.

In analytischer Hinsicht wäre zu bemerken, daß Monopolschwarz bzw. Radiumschwarz von Eisenschwarz durch Einäschern sehr leicht zu unterscheiden sind; erstere geben weiße Asche (Weißbrand), letzteres gelbe, eisenoxydhaltige Asche.

Mechanische Apparate für die Seidenfärberei. Im allgemeinen benötigt die Seidenstrangfärberei nur die gewöhnlichen Färbekufen; für große Partien werden besondere Strangfärbemaschinen und Waschmaschinen mit Porzellanwalzen gebraucht.

Für die Beschwerung bedient man sich neuerdings wohl auch der sog. Pinkzentrifugen, in denen die Seide bei langsamem Lauf mit Zinnchlorid durchtränkt und bei schnellem Lauf vom Überschuß befreit wird. Das Waschen kann statt in der üblichen Weise auf der Waschmaschine auch in der Art bewerkstelligt werden, daß durch die im Kupferzylinder ruhende Seide Wasser hindurchgedrückt wird (Apparate von WEGMANN & Co., Baden [Schweiz]). Zur Erhöhung des Glanzes der Seide sind verschiedene mechanische Operationen in Gebrauch. Beim Chevillieren wird die Seide am Wringpfahl mit dem Wringholz gedreht, wobei sie weicher und glänzender, wohl auch etwas heller im Farbton wird. Vielfach wird diese Operation auf besonderen Maschinen durchgeführt. Tussahseide wird zur Erzielung von Hochglanz auf Lüstriermaschinen behandelt. Diese bestehen aus einem eisernen Kasten, in dem zwei sich langsam drehende Walzen angeordnet sind, auf die der Seidenstrang aufgelegt wird. Unter langsamer Drehung werden die Walzen voneinander entfernt, wodurch die Faser ausgereckt wird, ev. unter Befeuchten durch Einblasen von Dampf.

Stückfärberei. Wenn auch der größte Teil der Seide im Strang gefärbt wird, so erlangt doch die Stückfärberei, die hauptsächlich für leichtere Gewebe: Foulard, Pongée, Lumineux, Satin u. s. w. Verwendung findet, steigende Bedeutung, auch deshalb, weil eine Beschwerung der stückfarbigen Ware seltener ausgeführt wird, dagegen garngefärbte Ware fast immer beschwert ist. Immerhin werden auch gewisse Gewebe und Bänder aus Grègeseide vor dem Färben beschwert. Die Vorbehandlung der Stückware geschieht oft im breiten Zustande mit Seifenbädern, kann aber auch im Strang erfolgen, das Färben dagegen im Strang auf der Haspelkufe. Für große Lieferungen können auch Continuefärbemaschinen zum Beschweren und Färben dienen (BOUSQUET, *F. P.* 621344). Es können dieselben Farbstoffe Verwendung finden wie in der Garnfärberei; es wird aber wohl meist ohne Bastseife gefärbt. Handelt es sich um das nachträgliche Ausätzen mit Reduktionsmitteln, so muß die Auswahl der Farbstoffe dementsprechend erfolgen; so können z. B. die Diaminfarben gebraucht werden, welche gute Wasch- und Wasserechtheit aufweisen und sich für Schirmstoffe, Blusenstoffe u. s. w. ganz gut eignen.

Färberei gemischter Gewebe.

Die Färbeverfahren für gemischte Gewebe sind den verwendeten Faserarten entsprechend anzupassen. Während daher für Halbleinen die Verfahren der Baumwollfärberei bzw. der Leinenfärberei Verwendung finden können, müssen für die Halbwolle und Halbseide, in denen gleichzeitig tierische und vegetabilische Fasern vorkommen, eigene Färbeverfahren zur Anwendung kommen, die in kurzen Zügen hier besprochen werden sollen.

Halbwolle. Die Halbwolle (Vigogne) wird entweder nach dem Einbadverfahren in einem Bade oder 2badig (in 2 oder mehr Bädern) gefärbt; in letzterem Falle wird zuerst die Wolle und dann die Baumwolle angefärbt oder umgekehrt verfahren. Die Zweibadfärberei gestattet auch, auf beiden Fasern verschiedene Töne

zu erhalten, während das Einbadverfahren wohl nur für einfarbige Ware in Betracht kommt. Dann wird auch Halbwolle hergestellt, in der die Baumwolle als Garn vorgefärbt und hierauf mit ungefärbter Wolle verwoben wird, so daß in der Stückware bloß die Wolle zur Ausfärbung kommt. Dies erfolgt nach den Methoden der sauren Wollfärberei; doch muß die Baumwolle mit säureechten Farbstoffen gefärbt sein. Für Uniware können alle Wollfarbstoffe Verwendung finden; für buntfarbige Ware ist dagegen eine Auswahl der Wollfarbstoffe nötig, damit die gefärbte Baumwolle nicht im Farbton verändert wird. Am wichtigsten ist daher, wie ersichtlich, bei der Färberei der Halbwolle das Färben der Stückware, welches auf der gewöhnlichen Haspelkufe ausgeführt wird.

a) Einbadverfahren. Beim Einbadverfahren werden gleichzeitig Wolle und Baumwolle gefärbt. Im neutralen Glaubersalzbade färbt man billige Halbwollkonfektionswaren, Trikotagen, Filz u. s. w. unter Verwendung von Benzidinfarben, Diaminechtfarben, Halbwollfarben, Halbwollechtfarben und Universalfarben, Triplexfarben u. a.

Beim Färben ist wohl zu beachten, daß die Anfärbbarkeit der beiden Fasern wesentlich von der Salzmenge der Bäder und ihrer Temperatur abhängig ist. Als Regel gilt, daß durch hohe Temperatur das Anfärben der Wolle begünstigt wird, während bei niedriger Temperatur die Baumwolle stärker gedeckt wird. Nach dem Färben wird, wenn möglich, mit Essigsäure schwach angesäuert, was besonders bei mercerisierter Ware empfehlenswert ist. Das Färben in schwach saurem Bade, wofür sich nur bestimmte Farbstoffe eignen, ist der Wolle zuträglicher und daher besonders bei Glanzwollen (z. B. Mohair) empfehlenswert. Alle Färbungen können zur Erhöhung der Echtheit mit Metallsalzen, mit Formaldehyd, Diazotieren und Entwickeln sowie Kuppeln mit Diazo-p-nitranilin nachbehandelt werden.

Folgende Farbstoffe färben Baumwolle und Wolle nahezu gleichmäßig an:

Thioflavin S, Chrysamin G, Dianilgelb 3 G, Chrysophenin O, Baumwollgelb R, Direktechtgelb M, Thiazolgelb, Pyraminorange 3 G, R, 2 R, Diaminorange B, Dianilorange N, Diaminrosa GD, Direktrosa GN, Direktechtscharlach 3 B, Baumwollrot 4 B, C, D, 10 B, Brillantpurpurin 10 B, Dianilrot R, Thiazinrot G, R, Benzoechtrot F, Deltapurpurin 5 B, Benzopurpurin 4 B, 6 B, 10 B, Acetopurpurin 8 B, Brillantkongo R, Diaminbrillantbordeaux R, Oxaminbordeaux M, B, Kongokorinth G, B, Diaminbraun 3 G, R, Thiazinbraun G, R, Cupranilbraun, Chlorantinbraun R, Diaminblau RW, Dianilindigo O, Direktindigoblau A, Diaminazoblau 6 B, Oxaminblau, Diamingrün HS, Halbwollgrün HW, Columbiagrün G, Diamincatechin 3 G, Diaminschwarz HW, Patentdianilschwarz EF, Oxaminschwarz, Columbiaschwarz, Sambesischwarz, Carbidschwarz E, EG, NG, ER u. s. w.

b) Zweibadverfahren. Die Zweibadverfahren sind sehr mannigfaltig; sie dienen sowohl für Unifärbungen, die nach dem Einbadverfahren nicht genügend gleichmäßig oder nicht lebhaft genug ausfallen oder nicht die gewünschte Echtheit besitzen, außerdem zur Herstellung 2farbiger Ware.

1. Die Wolle wird in saurem Bade in bekannter Weise mit Säurefarben, Chromentwicklungsfarben u. s. w. gefärbt, dann im lauwarmen Glaubersalzbad die Baumwolle mit Benzidinfarben gefärbt.

2. Man kann auch umgekehrt zuerst die Baumwolle mit säureechten Diaminfarben oder mit Entwicklungsfarben färben, dann die Wolle mit Egalisierungsfarbstoffen.

3. Für sehr echte Töne in Schwarz, Blau und Braun kann es empfehlenswert sein, die Baumwolle in Schwefelfarben zu färben, und hierauf die Wolle in bekannter Weise mit Säurefarben zu decken.

4. Man färbt zunächst die Wolle mit walkechten Säurefarben oder mit Chromentwicklungsfarben vor, hierauf die Baumwolle mit Schwefelfarben.

5. Die Wolle wird sauer vorgefärbt, hierauf wird die Baumwolle mit 2–5% Tannin gebeizt, dann in Brechweinstein oder Antimonsalz (1–3%) fixiert und mit basischen Farben unter Zusatz von 2–4% Essigsäure kalt gefärbt.

6. Es kann auch umgekehrt die Baumwolle zunächst in bekannter Weise mit basischen Farben auf Tanninbrechweinstein gefärbt und dann im zweiten Bade die Wolle andersfarbig gedeckt werden.

7. Mitunter kann die Baumwolle beim Walken der Wolle angefärbt werden, was z. B. beim Decken von Noppen in Kunstwollstoffen angezeigt erscheint.

Zum Schwarzfärben der Halbwolle können außer den Teerfarbstoffen auch Blauholzschwarz und Anilinschwarz dienen.

Das Gebiet der Halbwollfärberei ist äußerst umfangreich, und es können daher hier nur wenige allgemeine Angaben darüber gemacht werden. Herren-Konfektionsstoffe (Cheviot, Kammgarnstoffe u. s. w.) färbt man wohl meist 1badig, bei sehr hohen Echtheitsansprüchen auch 2badig, wobei die Auswahl der Farben verhältnismäßig begrenzt ist. Weit mannigfaltiger sind die Töne vornehmlich für Damentuch, dann für Kammgarndrapé, Eskimo, die in Schwarz und Blau und in allen Modefarben von hell bis dunkel vielfach 1badig gefärbt werden. Ein sehr wichtiger Artikel ist die Färberei der Halbwollfutterstoffe, Flanelle, Serge, dann Orleans und Lüsterstoffe mit Glanzwolle, die vielfach schwarz gefärbt werden. Von weiteren Halbwollartikeln seien noch genannt Kaschmir, Krimmer, Plüsche, Trikot, Filz, Kreponstoffe, manche Shoddystoffe. Endlich kommen die Methoden der Halbwollfärberei noch in Betracht für uncarbonisierte Wollabfälle, Kunstwolle, Lumpen u. s. w. In Wollgeweben

mit Kunstseideeffekten (Viscose) färbt man die Wolle mit Säurefarben unter Zusatz von 10% Glaubersalz und 3–4% Ameisensäure schwach kochend, und deckt hierauf die Kunstseide im frischen Bade in bekannter Weise mit Benzidinfarben, wobei wie für Halbwolle ein Zusatz von 2–3% Katanol W das Aufziehen der direkten Farben auf die Wolle verhindert.

Halbseide. Sehr oft bestehen die halbseidenen Gewebe aus seidener Kette mit baumwollenem Schuß; vielfach wird Atlasbindung gebraucht. Halbseidene Stoffe werden entweder einfarbig gefärbt, wobei man die Baumwolle zweckmäßig etwas dunkler hält als die Seide, damit die Farbe voller aussieht, oder 2farbig, wodurch bunte Schiller- und Changeanteffekte erzielt werden können.

Einbadverfahren. 1. Das einbadige Färben geschieht mit substantiven Farben im schwach alkalischen Seifenbade. Bei der Auswahl der Farbstoffe ist zu berücksichtigen, daß gewisse substantive Farben beide Faserarten gleich, andere die Baumwolle tiefer als die Seide oder umgekehrt die Seide tiefer als die Baumwolle anfärben u. s. w., und daß die dunklen Farben in heißem Bade (3/4h bei 90°), helle Farben dagegen zweckmäßiger bei 50–60° gefärbt werden.

Folgende Farbstoffe, welche Seide und Baumwolle nahezu gleich anfärben, können für diese Färbeart dienen: Thioflavin S, Thiazolgelb, Chrysophenin, Chrysamin, Kresotingelb, Direktbrillantgelb KG, Direktgelb 5 G *konz.*, Baumwollgelb CH, Chlorantinlichtgelb 5 GL, RL, Chlorantinlichtorange G, Direktorange G, Toluylenorange, Kongoorange, Oxydiaminorange, Pyraminorange, Diaminrosa, Benzopurpurin 4 B, 6 B, Diaminrot, Diaminbordeaux B, Columbiabordeaux, Chlorantinrot 8 BN, Chlorantinlichtrot 7 BL, 5 BL, Direktechtrot F, Chlorantinlichtbordeaux BL, 2 BL, Direktechtscharlach 8 BS, 9 BS, 10 BS, Direktscharlach BS, 3 BS, Baumwollrot 4 B, 10 B, Brillantpurpurin 10 B, Chlorantinlichtrubin RL, Chicagoblau RW, Diamineralblau B, 3 B, Oxaminblau, Diamingrün G, B, Diaminbraun M, MR, Cupranilbraun G, 3 G, R, Direktbraun 5 G, GN, Chlorantinlichtbraun BRL, Diamincatechin G, 3 G, Direktcatechin S, 2 G, 3 G, GR, Columbiabraun M, Chlorantinlichtviolett 5 BL, 2 RL, Chlorantinlila B, Direktviolett N, R, 2 R, Direktindigoblau A, Direktblau RW, Chlorantinlichtblau 2 GL, 8 GL, RL, Melantherin HW, Direktgrün B, G, GS, Chlorantinlichtgrün BL, Halbwollgrün HW, Direktdunkelgrün S, Direktechtschwarz B, Chlorantinlichtgrau RLN, Kunstseidenschwarz GN, GE, Carbidschwarz D, E, ER, Diazoschwarz VG, Diamingrau G, Sambesischwarz D, Oxaminschwarz, Diaminschwarz HW u. s. w.

2. Kommt halbseidene Ware zum Färben, in welcher die Baumwolle bereits säureecht vorgefärbt ist, so wird die Seide wie üblich im sauren Bade in derselben oder in einer verschiedenen Farbe ausgefärbt.

Zweibadverfahren. 1. Man beizt in bekannter Weise mit Tanninbrechweinstein und färbt in schwach saurem Bade mit basischen Farben von kalt bis warm aus.

2. Die Seide wird in bekannter Weise mit sauren oder basischen Farben nach den in der Seidenfärberei üblichen Methoden gefärbt; dann wird gespült und die Baumwolle mit 3–6% Tannin und 1½–3% Brechweinstein gebeizt, hierauf wie üblich mit basischen Farben gefärbt. Handelt es sich um die Herstellung rein weißer Baumwolleffekte auf gefärbtem Seidengrunde, so ist nach dem Färben der Seide meist eine Behandlung in verdünnter Chlorsoda notwendig; es empfiehlt sich dann, besonders chlorechte Farben zu gebrauchen.

3. Die Baumwolle wird mit Schwefelfarben gefärbt und die Seide nach Wunsch übersetzt. Für den Schwarzweißartikel (Grisaille) ist es (*D. R. P.* 138 621) empfehlenswert, die Ware zu mercerisieren, dann mit Immedialschwarz NF unter Leimzusatz (40 *g* pro 1 *l*) zu färben, zu spülen, ev. zu seifen und mit Natriumacetat zu avivieren.

4. Die Halbseide kann endlich auch mit Metallbeizen gebeizt und mit Beizenfarben überfärbt werden (z. B. Blauholzschwarz). Schwarz erzeugt man vielfach mit Anilinschwarz, aber auch mit direkten Farben, Diazotierfarben, Schwefelfarben oder einem Gemisch von Immedialschwarz AZ und BZ.

Wollseide. Gewebe aus Wolle und Seide (Blusenstoffe: Bengalin, Bayadère, Eolienne, Schirmstoff-Gloria u. s. w.) werden sowohl einfarbig als auch 2farbig gefärbt.

Einbadig färbt man Wollseide mit sauren Farben im Glaubersalzbade, wobei zu beachten ist, daß die Wolle bei höherer Temperatur, die Seide aber bei 70° am besten gefärbt wird; durch Regelung der Temperatur des Färbebades, passende Auswahl der Farbstoffe und größeren oder geringeren Säurezusatz kann man Farbgleichheit erzielen. Bei Misch- und Modetönen ist es allerdings empfehlenswerter, die Wolle nach Muster zu färben und dann die Seide im frischen kalten Bade mit Farbstoffen zu decken, welche die Wolle nicht anfärben. Helle, klare Nuancen kann man auch mit Säurefarben und basischen Farben im Seifenbade färben, z. B. Alkaliblau, Formylviolett, Rhodamin, Violett, Brillantgrün u. a. m. Nach dem Färben wird gespült und mit Essig- oder Ameisensäure aviviert. Substantive Farben kommen speziell für wasser- und waschechte Töne in Betracht; sie decken beide Fasern bei passender Auswahl gleichmäßig und haben auch den Vorteil, ev. vorhandene Baumwolle anzufärben. Es ist hierbei zu beachten, daß bis 60° hauptsächlich die Seide, bei Kochhitze insbesondere die Wolle gefärbt wird. Zweifarbige Effekte erhält man, indem man die Wolle zunächst mit Säurefarben anfärbt, welche stark auf Wolle und kaum auf Seide ziehen; dann wird die Seide kalt oder lauwarm im frischen essigsauren Bade nachgedeckt. Hierzu können Säurefarben, Diaminfarben und basische Farben Verwendung finden. Es können auch gewisse Chromentwicklungsfarben auf Wolle gefärbt werden, welche die Seide ungefärbt lassen. Ein besonderer Wollseidenartikel ist der englische Krepp für Trauergewebe; nach dem Färben wird ihm durch Appretieren mit Schellack die nötige Steifheit erteilt (vgl. MONTAVON, *Chem.-Ztg.* **37**, 845 [1913]).

Säurefarben, die gleichmäßig auf Wolle und Seide ziehen, sind z. B. Chinolingelb, Echtsäuregelb 3 G, Kitongelb G, Kitonechtgelb 3 G, Azogelb I, Citronin 000, Orange II, N, Rhodamin B, Irisamin G, Eosin, Brillantcrocein, Echtponceau B, Ponceau S, Tuchechtrot 3 B, RS, Roccellin, Säureviolett, Benzylviolett 5 BN, Säureviolett 6 BN, Kitonviolett 12 B, Kitonechtviolett 10 B, Cyanol, Patentblau, Alkaliblau, Viktoriablau B, Echtblau, Kitonblau A, Kitonreinblau V, Brillantsäureblau G, Säureblau RBF, Alizarinsaphirblau 3 G, Tuchechtblau GTB, B, BR, R, Lichtgrün, Säuregrün, Benzylgrün B, Naphthylaminschwarz 4 B, Gloriaschwarz, Seidenwollschwarz, Säureschwarz NN, 4 BNN, Tuchechtschwarz B, 3 B u. s. w.

Wolle, Baumwolle und Seide. Das Färben von Geweben mit dreierlei Fasern ist natürlich wesentlich schwieriger; auch sind die Kombinationen mannigfaltiger; die Ware kann entweder einfarbig, 2farbig oder 3farbig hergestellt werden.

Es können hierbei folgende Fälle in Betracht kommen: Wolle und Seide werden zuerst gleichfarbig, dann Baumwolle verschiedenfarbig gefärbt, oder die Baumwolle wird vorgefärbt und die Wolle und Seide nachgedeckt, sei es gleichfarbig, sei es verschiedenfarbig, oder endlich die Wolle wird vorgefärbt und die Baumwolle und Seide gleichfarbig oder in verschiedenen Nuancen nachgedeckt. Die Behandlung aller dieser Fälle würde hier zu weit führen. Erwähnt sei nur, daß man für die gleichmäßige Anfärbung aller 3 Fasern Benzidinfarben wählt, welche die 3 Fasern möglichst gleichtönig anfärben, unter Zugabe von neutralziehenden Wollfarben, die bei höherer Temperatur mehr die Wolle, bei niedriger Temperatur eher die Seide anfärben.

Sollen Wolle und Seide gleichfarbig, dagegen die Baumwolle in abweichender Nuance gefärbt werden, so färbt man die tierischen Fasern in Säurefarben nach den früher erläuterten Verfahren und deckt die Baumwolle im frischen neutralen, kalten Bade mit Diaminfarben nach.

Das Vorfärben der Baumwolle geschieht am besten mit Diazotierfarben im Glaubersalzbade bei etwa 50° unter Seifenzusatz, um das Aufziehen auf Wolle und Seide zu verhindern. Nun wird gespült, diazotiert und entwickelt, dann Wolle und Seide entweder in gleicher oder verschiedener Farbe gefärbt unter Benutzung der für Wollseide erläuterten Verfahren.

Beim Vorfärben der Wolle endlich gebraucht man saure Farbstoffe, welche sowohl Seide wie natürlich auch Baumwolle ungefärbt lassen, reinigt gegebenenfalls die Seide mit Hydrosulfit, deckt die Baumwolle mit Diaminfarben im lauwarmen Bade und die Seide mit passenden Säurefarben im schwach sauren Bade.

Erwähnt sei, daß Seide, welche für Bunteffekte in Halbwolle dienen soll, die stückfarbig gefärbt wird, nach dem Färben mit 20–30% Tannin und Brechweinstein unter Zinnsalzzusatz präpariert wird. Das Färben der Halbwollware mit vorgefärbten Seideeffekten erfolgt am besten nach den früher erläuterten Zweibadverfahren.

Gemischte Gewebe mit Kunstseide. Eine besondere Erwähnung verdienen auch Halbwollgewebe mit Kunstseide, für die sich hauptsächlich die Viscoseseide eignet. Solche Gewebe werden entweder einfarbig oder 2farbig hergestellt, wobei meist nach dem Zweibadverfahren auch für die Unifärbungen gearbeitet wird, weil es meist schwierig ist, nach dem Einbadverfahren gut übereinstimmende Töne auf allen 3 Faserarten zu erhalten. Man wird also die Wolle mit Säurefarben färben und die Baumwolle und Kunstseide nachdecken oder zunächst Baumwolle und Kunstseide in geeigneter Weise vorfärben und die Wolle im frischen Bade in gleicher oder abweichender Nuance nachfärben.

Die Acetatseide wird mit Baumwolle, Wolle, Naturseide, auch Viscoseseide verwoben, und man kann durch passende Methoden, entweder Ton-in-Ton-Farben oder andersgefärbte Acetatseide auf gefärbtem Grunde erzielen. Die vegetabilische Faser (Baumwolle, Viscoseseide) wird man, in bekannter Weise, in neutralem Bade mit 10–20% Glaubersalz, $^3/_4$ h bei 60–70° unter Zusatz von Netzmitteln, anfärben, dann die Acetatseide mit Acetatfarben decken; man kann auch in einem Bade arbeiten, welches gleichzeitig den direkten Farbstoff und den Acetatfarbstoff enthält, unter Verwendung von 1–1,5 *g* Seife und 10 *g* Glaubersalz pro 1 *l* (Flottenverhältnis 1:20), $^3/_4$ h bei 70°; man spült hierauf und trocknet mit Vorsicht.

Beim zweibadigen Färben ist es empfehlenswert, zuerst die Acetatseide zu färben, dann die Viscoseseide oder Baumwolle durch leichtes Seifen oder Bleichen zu reinigen, und auf zweitem Bade die direkten oder diazotierbaren Farben zu verwenden.

In ähnlicher Weise verfährt man bei gemischten Geweben aus Wolle (bzw. Naturseide) und Acetatseide; man färbt z. B. zuerst die Acetatseide, dann die Wolle mit Säurefarben unter Zusatz von 20–25% Glaubersalz und 5–15% Essigsäure oder Ameisensäure. Man kann aber auch einbadig arbeiten unter gleichzeitiger Verwendung der Acetatfarben und der sauren Farben; insbesondere empfiehlt sich dieses Verfahren bei Färbungen in gleichen Tönen.

Kleider- und Lappenfärberei.

Das Umfärben gebrauchter Materialien sowie die oft damit verbundene chemische Reinigung ist eine wichtige Industrie, die vielfach nach den bereits beschriebenen Methoden arbeitet, aber doch wieder spezielle Ausführungsverfahren bedingt. Sie soll hier nur kurz, soweit sie mit der Färberei zusammenhängt, besprochen werden. Über die chemische Reinigung, Benzinwäscherei u. s. w. s. Reinigerei.

Vielfach ist vor dem Färben ein Abziehen der bereits gefärbten und umzufärbenden Stoffe notwendig, das je nach der Faserart verschieden sein kann. Wolle und Halbwolle wird mit lauwarmer Soda- oder Ammoniaklösung behandelt, oder man kann mit verdünnter Salpetersäure (50–80 cm^3

pro 1 *l*) bzw. mit Natriumnitrit (4–6%) und Schwefelsäure (8–12%) kochend heiß behandeln, dann spülen und mit Sodalösung neutralisieren, am besten aber mit Hydrosulfit, bzw. 1–3% Decrolin *konz.* und 2–5% Ameisensäure abziehen. Auch für Baumwolle kann mitunter ein Abziehen mit Hydrosulfit angezeigt sein, wenn es sich beispielsweise um mit direkten Farben gefärbte Ware handelt. Seide und Halbseide werden geseift und ev. mit Hydrosulfit Z abgezogen. Die Art und Stärke der Behandlung sind dem Material sinngemäß anzupassen, da der Kleider- und Lappenfärber die verschiedenartigsten Erzeugnisse: Damenkleider, Herrenwaren, Möbelstoffe, Bänder, Vorhänge, Strümpfe u. s. w. zur Bearbeitung erhält. Das Umfärben bzw. Wiederauffärben der gereinigten oder abgezogenen Ware richtet sich vornehmlich nach der Faserart, wobei die früher gegebenen Anleitungen zu berücksichtigen sind. Es erfordert naturgemäß die allergrößte Sachkenntnis.

Jute-, Bastfasern-, Stroh-, Holz- und Steinnußfärberei.

Jutefärberei. Die Jutefaser nimmt in färberischer Hinsicht eine eigene Stellung ein; sie steht in der Mitte zwischen Wolle und Baumwolle und verhält sich wie eine tanningebeizte Baumwollfaser. Meist kann man auf bloß genetzter Faser färben. Bleichung erfolgt nötigenfalls mit verdünnter Chlorkalklösung bzw. mit Permanganat und Bisulfit. Basische Farben ziehen direkt auf; man färbt bei 60–70°, ev. unter Alaun- oder Essigsäurezusatz. Für gute Wasser- und Reibechtheit verwendet man substantive Farben, für licht- und waschechte Farben Schwefelfarbstoffe. Eosinfarben dienen für lebhafte Töne, desgleichen einige saure Wollfarbstoffe und teilweise noch Holzfarben.

Cocosfaser, Piassava, Fiber, Sisal, Manilahanf u. s. w. werden in ähnlicher Weise wie Jute gefärbt. Vielfach wird bei diesen Materialien, die für Polsterzwecke, für Bürstenmaterial u. s. w. gebraucht werden, Schwarz verlangt, welches mit direkten Schwarz allein oder besser in Verbindung mit Blauholz erzielt wird. Durch Glänzen auf geeigneten Bürstmaschinen erzielt man die sog. Patent- und Glanz-Fibre.

Strohfärberei. Stroh, Strohgeflecht, Strohhüte werden, wenn sie für dunkle Farben bestimmt sind, genetzt, für Weiß und helle Farben gebleicht (Bd. II, 493). Das Färben erfolgt meist in kochendem Bade, wobei kalkfreies Wasser zu verwenden ist, u. zw. wählt man basische Farben für leicht durchfärbendes Material, saure Farben dagegen für schwer durchzufärbendes Strohgeflecht. Für Schwarz kann man direkte Schwarz verwenden; doch wird noch vielfach mit Blauholz und Gelbholz gefärbt, dann mit Eisensalzen und Chromaten nachgedunkelt.

Natürliche Blumen, Blätter, Gräser, Palmwedel können ebenfalls mit basischen Farben kochend gefärbt werden; das Trocknen nach dem Färben muß vorsichtig erfolgen. Es kann mitunter vorteilhaft sein, statt in wässerigem Bade zu färben, mit Spritlacken zu arbeiten, die man nach Zugabe der alkohollöslichen Farbstoffe durch Eintauchen oder Bestreichen auf das zu färbende Material überträgt.

Holzfärberei. Das Färben von Holz für Furniere, Möbel, Zündhölzer, Galanteriewaren und so weiter geschieht entweder durch Aufstreichen einer kalten oder heißen Farbstofflösung oder durch Einlegen des Materials in die Farbflotte; bei dichten Stücken auch im Druckkessel nach vorhergehender Evakuierung. Das Färbeverfahren richtet sich nach dem Material; Zündhölzer beispielsweise werden durch Eintauchen gefärbt, Furniere durch Aufstreichen, Holzstücke und Stämme unter Druck. Für lebhafte Töne, bei denen keinerlei Ansprüche an die Echtheit gemacht werden (Zündhölzer), verwendet man wohl überwiegend basische Farben (Rhodamin z. B.); für echtere Nuancen lichtechte Säurefarben und einzelne substantive Farben. Schwarz dürfte vornehmlich noch mit Blauholz hergestellt werden.

Steinnußknöpfe kocht man 1–2^{h} mit Wasser ab und färbt sie dann mit basischen Farben oder substantiven Farben; letztere ergeben gut reibechte Färbungen.

Plastische Massen, Kautschuk u. s. w. Zum Färben von Celluloid und ähnlichen plastischen Massen werden die Celluloidfarben (*I. G.*) empfohlen. Für gefärbte Kautschukwaren sind seit Einführung der Vulkanisationsbeschleuniger neuerdings auch organische Farbstoffe in Gebrauch, so vornehmlich die unlöslichen Vulkanfarben (*I. G.*), während für Latex auch lösliche Farbstoffe dienen können.

Leder-, Pelz-, Fell-, Federn- und Haarfärberei.

Lederfärberei. Die Verwendungsart und infolgedessen das Färben hängen wesentlich von der Gerbung ab, so daß die verschiedenen Lederarten getrennt besprochen werden müssen.

Loh- und sumachgare Leder werden nach Dicke und Farbe sortiert und dann gewalkt, um sie aufzuweichen und um Schmutz und überschüssigen Gerbstoff zu entfernen. Fleckiges Leder wird vor dem Walken mit verdünnter Schwefelsäure abgesäuert, während fetthaltige Leder mit schwacher Sodalösung zu entfetten sind. Das Färben erfolgt mit basischen oder sauren Farben oder durch Kombination beider, je nachdem volle dunkle Töne oder helle feurige Farben verlangt werden, und kann je nach dem beabsichtigten Endzweck in verschiedener Weise erfolgen. Das Färben in der Mulde (Tauchverfahren) verwendet man bei Kalb-, Ziegen- und Schafleder, indem man je zwei gewalkte Felle mit der Fleischseite aufeinanderlegt und paarweise bei etwa 45° färbt, wobei basische Farben ohne jeden Zusatz, saure Farben dagegen mit etwas Schwefelsäure oder Ameisensäure gefärbt werden. Man braucht etwa 6–8 *l* Wasser für zwei mittelgroße Felle. Soll auch die Fleischseite gefärbt werden, so färbt man entweder im Walkfaß mit hohler Achse oder auf dem Haspel. Im ersten Apparat färbt man etwa 50–100 Felle auf einmal, wobei man etwa 1½ *l* Wasser pro Fell benutzt und bei etwa 60° arbeitet. Soll bloß die Lederseite gefärbt werden oder sollen schwere Ledersorten (Rinds- und Roßleder) gefärbt werden, so färbt man mit der Bürste. Die Felle müssen hierzu gereckt bzw. in gespanntem Zustande getrocknet sein. Dann wird zunächst die Narbenseite gleichmäßig mit ver-

dünnter Milchsäure (1 *g* pro 1 *l*) angefeuchtet und hierauf die Farbstofflösung mit der Bürste bei 40—50° aufgetragen, was durch ein- bzw. mehrmaliges Bürsten geschieht. Hierauf wird gespült und getrocknet. Chromleder wird nach der Gerbung zuerst entsäuert, indem es im Walkfaß mit Boraxlösung behandelt wird, dann möglichst bald gefärbt, um ein Antrocknen zu verhindern, da sich das Leder schwer netzt. Für basische Farben ist eine vorherige Behandlung mit 3—5 *kg* Gerbstoffen (Sumach, Gambir u. s. w.) auf 100 *kg* nötig. Eine wichtige Farbe auf Chromleder ist Schwarz, welches vielfach noch mit Blauholz und Eisen, zum Teil auch mit Teerfarben (Lederschwarz, Chromlederschwarz u. s. w.) bzw. Gemischen von Holz- und Teerfarben gefärbt wird. Eine unentbehrliche Operation ist beim Chromleder auch die Schmierung, die mittels einer Emulsion von Klauenöl, Eigelb, Seife und ev. Soda erfolgt und meist vor, aber auch nach dem Färben stattfindet. Alaungare Leder werden gründlich mit lauwarmem Wasser gewaschen und dann mit Säurefarben gefärbt. Für dunkle Töne ist eine Grundierung mit gerbsaurem Eisen oder Holzfarben angezeigt; dann wird mit Anilinfarben übersetzt. Sämischleder wird seltener gefärbt; ev. kann es mit Schwefelfarbstoffen, die man in Schwefelnatrium löst, unter Formalin- und Seifenzusatz gefärbt werden, wobei für echte Farben noch eine Chromkupferbehandlung nachfolgt.

In der Lederfärberei können besondere Effekte durch Aufstäuben von Farbstofflösung erzielt werden. Imitationen von antiken Ledern, marmorierte Färbungen erhält man durch Zusammenkneten des gefärbten Leders und Trocknen, so daß die Falten aber erhalten bleiben. Hierauf wird das trockene Leder mit basischen Farben mittels eines Schwammes überstrichen, so daß die Falten nicht berührt werden, dann wird getrocknet und zugerichtet.

Färbungen mit metallischem Glanz (Bronzefärbungen) erzielt man, indem man das Leder mit starken Lösungen basischer Farbstoffe (6 *g* pro 1 *l*) vorfärbt, spült, dann mit Säurefarben (10 *g* pro 1 *l*) übersetzt. Nach dem Färben wird gereckt, mit Leinöl eingerieben und getrocknet.

Pelz- und Fellfärberei. Während gewisse Haararten spinnbar sind, wie die Schafwolle, das Haar der Alpakaziege, von Vikunja, Lama, Kamel u. s. w., sind andere für die Textilzwecke weniger geeignet und dienen für die Hut- und Filzfabrikation.

In vielen Fällen wird das Haar von der Haut nicht getrennt, sondern mit ihr zusammen gefärbt; dieser Zweig der Färberei ist die Pelz- und Fellfärberei. Von den Pelzarten, die hauptsächlich zur Verwendung kommen, seien erwähnt: Wiesel (weiße Abart: Hermelin), Hamster, Murmeltier, Bisamratte, Marder, Fischotter, Biber, Hase, Kaninchen, Fuchs, Eichhörnchen, Seehund, Füllen u. s. w. Außerdem werden auch Felle von Raubtieren bearbeitet. Weiter ist es natürlich das Bestreben, geringeres Material: Kaninchen, Hase, Katze, Bisam u. s. w. durch entsprechende Verarbeitung zu veredeln und wertvolle Nachahmungen von kostbarem Pelzwerk zu schaffen. Der Hauptsitz dieser Industrie ist Leipzig, dann auch Paris.

Die Felle müssen vor dem Färben in der üblichen Weise vorbehandelt, d. h. zunächst gegerbt werden, was sehr oft mit Alaun, neuerdings wohl auch mit Chromsalzen erfolgt. Mitunter wird das Gerben erst nach dem Färben durchgeführt. Bei vielen Fellsorten ist vor dem Färben das sog. Töten nötig, um die Spitzen der Haare (Grannen) für die Farbstoffe aufnahmefähig zu machen. Es kommen hierzu alkalische Mittel, wie Kalk, Soda oder schwache Lauge, zur Verwendung. Die Kalktötung wird in der Weise durchgeführt, daß man die Felle mit Kalkmilch (10 *g* Kalk pro 1 *l*), ev. unter Alaun- oder Salmiakzusatz tränkt, bzw., um die Haut zu schonen, durch Pinsel oder Bürste bestreicht. Für gutes Eindringen der Tötung werden die Felle wohl auch mit den Vliesen aufeinandergelegt und dann mit den Füßen bearbeitet. Nachher werden die Felle im Schatten getrocknet und durch Ausklopfen bzw. durch Behandlung mit Sand und Sägespänen in der Häutertonne vom Kalk befreit. Gewisse Felle werden vor der Behandlung auch auf Schermaschinen bearbeitet, um eine gleichmäßige Haarlänge zu erzielen, bzw. auch geschoren. Wird keine Tötung vorgenommen (bei geschorenem Material z. B.), so ist doch eine Entfettung vor dem Färben notwendig, die mit Seife und Soda erfolgen kann.

Bei dem nun folgenden Färben wird das Pelzwerk vollständig gefärbt mittels des Tauchverfahrens, wobei sowohl Haare wie Leder gefärbt werden; oder das Färben erfolgt durch Auftragen mittels Bürsten oder Pinsel, wobei bloß die Haare gefärbt werden, während das Leder nur auf der Haarseite Färbung erhält. Eine besondere Ausführung des Streichverfahrens ist das Spitzen, welches darin besteht, den Spitzen der Haare eine tiefere Färbung zu erteilen als dem übrigen Teil des Haares bzw. auch teilweise zu entfärben. Nur die Lammfelle werden im allgemeinen bunt (gelb, rot, blau u. s. w.) gefärbt. Solche Teppichfelle (Schaf-, Ziegen-, Angorafelle u. s. w.) werden nach dem Entfetten eingeweicht und einer Vorbehandlung mit Chromsalzlösung unterworfen. Zum Färben dienen saure Egalisierungsfarbstoffe.

Für die anderen Pelzarten sind die gewünschten Farben sehr beschränkt: vornehmlich Schwarz, Grau und Braun in den verschiedensten Schattierungen. Nur helle Töne (Grau und Hellbraun) können direkt auf dem entfetteten Material gefärbt werden. Zur Herstellung dunkler Farbtöne ist eine vorherige Beizung nötig.

Für dunkle Töne (Braun und Schwarz) verwendet man Beizbäder, die 2—4 *g* Chromkali und 1—2 *g* Weinstein pro 1 *l* enthalten, ev. unter Zusatz von etwas Kupfervitriol. Weiter sind Beizbäder üblich, die mit 1—5 *g* Kupfervitriol bzw. 1—5 *g* Eisenvitriol pro 1 *l* angesetzt sind. Das Beizen erfolgt durch Einlegen der Felle in die mäßig warmen Bäder; die Temperatur soll für alaungare Felle 25°, für chromgare 35° nicht überschreiten, die Zeitdauer beträgt 8—25 h, je nach der Temperatur. Hierauf wird gespült und dann gefärbt.

Sehr viel verwendet werden noch die Holzfarben: Blauholz, Gelbholz, Rotholz, Sumach, Galläpfel u. s. w.; insbesondere wird Schwarz meistens noch mit Blauholz gefärbt, Graublau mit Sumach und Eisenvitriol. Auch Anilinschwarz kann auf Fellen gefärbt werden, wird aber dann vielfach noch mit Blauholz übersetzt.

In neuerer Zeit ist es das Bestreben der Farbenfabriken gewesen, auch in die Pelzfärberei künstliche Produkte einzuführen, u. zw. die gewünschten Töne durch Oxydation organischer Basen (p-Aminophenol, p-Phenylendiamin, p-Aminodiphenylamin, Diaminodiphenylamin u. s. w.) auf dem Haar mittels Wasserstoffsuperoxyds zu bewirken. Diese Basen wurden zuerst von der *Agfa* als Ursole (P, D, DG), später auch als Furrole (B, S, SB) von *Cassella*, als Furreine (D, P, DB) von der *Ciba* und als Nakofarben von *M. L. B.* in den Handel gebracht.

Auch Polyoxyverbindungen (Dioxynaphthaline z. B.) ergeben allein oder in Verbindung mit den vorgenannten Basen durch Oxydation brauchbare Färbungen (vgl. *D. R. P.* 367 690, 371 231, 376 624 u. a. m.). Gelbstichige Töne erzielt man durch Zusatz von Pyrogallussäure. Das Färben erfolgt durch Einlegen der Felle in das Färbebad, das die Basen, Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak oder Ameisensäure enthält, bei 25–35° und dauert 6–12h. Die Mengen der anzuwendenden Pelzfarben liegen etwa zwischen 1–10 *g* pro 1 *l*. Nach dem Färben wird gründlich gewaschen, dann geschleudert, hierauf das Leder mit einer Lösung von Kochsalz, Glycerin und Eidotter bestrichen, dann mit den üblichen Vorsichtsmaßregeln getrocknet. Schließlich wird noch in der Trommel 5–6h mit feinem Sand und Sägespänen geläutert.

Federn. Die Federn verhalten sich chemisch der Haarsubstanz ähnlich; nur sind wegen ihrer morphologischen Struktur die mechanischen Operationen entsprechend verschieden und verlangen bei dem empfindlichen und teilweise kostbaren Material besondere Vorsicht. Entfetten und Bleichen erfolgt in üblicher Weise (Bd. **II**, 488). Man färbt mit basischen Farben auf neutralem Bade, mit Eosinfarben auf essigsaurem und mit Säurefarben auf schwefelsaurem Bade, Schwarz und Grau mit Blauholz, seltener mit Teerfarben (vgl. *Ztschr. f. ges. Textilind.* **1913**, 748).

Haarfärberei. Zum Färben von Menschenhaar dienen Metallsalze (Blei- und Silbersalze), dann Kupfer- und Eisensalze in Verbindung mit Galläpfeln bzw. Pyrogallussäure, weiter sog. vegetabilische Farben, vor allem Henna, dann neuerdings, wie in der Fellfärberei, verschiedene aromatische Basen: p-Aminophenol, p-Phenylendiamin, Diaminophenol u. s. w., deren Verwendung nicht immer ungefährlich ist. Unschädlich sollen dagegen die Sulfosäuren dieser Basen sein, z. B. p-Aminodiphenylaminsulfosäure (Eugatol, *Agfa*, *D. R. P.* 179 881).

Roßhaar, Schweinsborsten werden nach dem Entfetten vornehmlich mit sauer ziehenden Farbstoffen gefärbt, auch mit Chromierfarben, seltener mit basischen und substantiven Farben.

Papierfärberei.

Das Färben des Papiers kann nach drei verschiedenen Methoden erfolgen: 1. durch Färben des Papierstoffs in der Masse, u. zw. auf dem Holländer, 2. durch Eintauchen des ungeleimten Papiers in Farbstofflösungen und 3. durch Auftragen von Farbe auf die Oberfläche des fertigen, geleimten Papiers.

Das Färben des Papierstoffs in der Masse auf dem Holländer geschieht mit sehr verdünnten Farbstofflösungen, wobei die Auswahl der Farbstoffe in weitgehendem Maße von dem Verwendungszweck abhängt. Es ist weiter zu beachten, ob das Papier geleimt werden soll oder nicht; für ungeleimte Papiere verwendet man basische und vielfach auch direktziehende Farbstoffe, die sich ohne Fällungsmittel fixieren; bei geleimten Papieren ist zu bemerken, daß die basischen Farben von der Harzseife, die Resorcin- und Azofarben dagegen von dem Aluminiumsulfat vollkommen ausgefällt werden.

Zum Bläuen von weißen Druck- und Schreibpapieren verwendet man Wasserblau- und Alkaliblaumarken ev. in Kombination mit Rhodamin B, die dem Stoff in geringer Menge nach dem Leimen zugefügt werden. Zum Färben billiger Papiere, Druck-, Affichen- u. s. w. Papiere, die auf Lichtechtheit keinen Anspruch machen, gebraucht man basische und saure Farben, entweder allein oder in Kombination. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß diese getrennt zugegeben werden müssen. Zum Gelbfärben und für Mischfarben werden beispielsweise große Mengen von Metanilgelb verwendet. Billiges Dunkelblau für Umschlagpapiere färbt man mittels einer Kombination von Methylviolett und Solidgrün; braune Packpapiere aus Natroncellulose mit Bismarckbraun, ev. unter Zusatz von Tropäolin G oder Metanilgelb; für bessere Ware kommen die echteren Benzidinfarben, dann gewisse Säurefarben (z. B. Brillantcroceine) zur Verwendung. Auch für licht- und kalkechte Tapetenpapiere kommen hauptsächlich Benzidinfarben in Betracht, wie auch zum Färben von Löschpapier, damit durch Abwesenheit jeder Beize die Saugfähigkeit nicht beeinträchtigt wird.

Beim Färben nach dem Tauchverfahren passiert die Papierbahn eine wässerige Farbstofflösung, worauf abgepreßt und getrocknet bzw. fertiggestellt wird. Diese Methode wird benutzt, um möglichst feurige, leuchtende Töne zu erhalten, die beim Färben in der Masse nicht zu erreichen sind. Es werden vor allem lebhafte Säurefarben, dann vielfach Eosine, weiter auch basische Farben

gebraucht, je nach dem beabsichtigten Zweck. Das Verfahren dient beispielsweise zum Färben von Seidenpapier, Blumenpapier, Kreppapier u. dgl. m.

Zum Färben der Papieroberfläche endlich werden die Farbstofflösungen mittels Druckwalzen, Bürsten oder Filze auf die Oberfläche des Papiers aufgetragen, wobei den Farbstofflösungen, die nur aus einheitlichen Farbstoffen oder Gemischen derselben Gruppe bestehen sollen, entsprechende Zusätze gegeben werden sollen: Leim, Gummi, Borax, Stärken u. s. w., um bestimmte Eigenschaften des fertigen Papiers zu erzielen.

Für diesen Verwendungszweck dienen vornehmlich die bekannten basischen Farben (z. B. Auramin, Vesuvin, Fuchsin, Safranin, Methylviolett, Viktoriablau, Methylenblau, Malachitgrün u. s. w.) sowie die schon früher erwähnten Säurefarben (Wasser- und Alkaliblau, Echtblau, Naphtholgelb, Tartrazin, Metanilgelb, Brillantcrocein, Ponceau, Eosine u. s. w.).

Nach den drei genannten Verfahren erhält man einfarbige Ware; es kann auch gemusterte Ware hergestellt werden, u. zw. nach außerordentlich zahlreichen Methoden, die hier nur kurz gestreift werden können. Melierte Papiere erhält man, wenn man dem in der Masse gefärbten Papierstoff andersfarbige Fasern zufügt, schwarz gefärbte Wollfasern (Ingrainpapiere), dann gefärbte Baumwolle-, Jute-, Ramiefasern, die aber natürlich wasserecht gefärbt sein müssen, am besten mit Benzidinfarben (Triumphstoff- oder Dianalapapiere). Läßt man dagegen auf den im Sieb befindlichen Papierstoff im Moment, wo er zur Papierbahn abgesaugt wird, Farbstofflösungen zutropfen, so erfolgt die Färbung unregelmäßig, und man erhält wolkig gefärbte Papiere, sog. Phidias- oder Marmorellanpapiere. Man kann aber auch auf das im Entstehungszustande befindliche Papier anders gefärbte Papierstoffflocken mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung aufbringen, wobei marmorierte Papiere (Marmoritpapier) entstehen. Nach einem abgeleiteten Verfahren werden die sog. Trachytpapiere erzeugt, welche der Papierbahn das Aussehen von geäderten Steinen mitteilen, Seidenpapier mit metallischen Bronzeeffekten (*D. R. P.* 162 649), indem man das Papier mit Säurefarben vorfärbt und dann in noch feuchtem Zustande mit der Lösung von Farbstoffen einer anderen Gruppe, beispielsweise basischen Farben, überspritzt und rasch trocknet. An den Überfallstellen tritt dann Bronzeglanz auf. Lokal gefärbte Papiere, mittels mechanischer Vorrichtungen erhalten, sind die Syenit- und Marmorseidenpapiere sowie die Cirruspapiere. Papiere mit Ätzeffekten kann man dadurch erzielen, daß man zum Färben der Masse oder des fertigen Papiers ätzbare Farbstoffe verwendet und zum Ätzen Bisulfit- oder besser noch Hydrosulfitpräparate örtlich aufbringt und dann trocknet. Man kann aber auch (*D. R. P.* 175 959) die fertige Papierbahn färben, dann mit dem Ätzmittel bespritzen und trocknen. Kombinierte Effekte kann man dadurch erzielen, daß man die Papierbahn bzw. Papiermasse mit einem Gemisch von ätzbaren und nicht ätzbaren Farbstoffen anfärbt bzw. der Ätzflüssigkeit nicht ätzbare Farben beimengt. Weit mannigfaltiger sind ferner die Musterungen, die auf dem Druckwege, ähnlich wie im Kattundruck, von der Buntpapier-, Tapeten-, Plakatindustrie u. s. w. erzielt werden. Auf spezielle Methoden kann hier nicht eingegangen werden. Bemerkt sei nur, daß die Befestigung der Farben vielfach nur mit Leim erfolgt, da von Buntpapieren meist nur Lichtechtheit verlangt werden kann.

Anhang.

Für die Färbung der Seife dienen gewisse Säurefarbstoffe sowie Chlorophyll. Außerdem dienen Anilinfarben und Naturfarben (Chlorophyll, Orleans, Cochenille, Safran u. s. w.) zum Färben von Gelatine, Tinten, Eiern, Schminken, Mundwässern, Eßwaren (Käse, Butter, Margarine), Zuckerwaren, Likören, Sirupen u. s. w.

In den Vereinigten Staaten von Amerika sind zugelassen zum Färben von Lebensmitteln (vgl. *Fierz* 57): Naphtholgelb S. Tartrazin, Gelb AB (Azofarbstoff aus diazotiertem Anilin und β-Naphthylamin), Gelb OB (wie AB unter Verwendung von o-Toluidin, beide Farbstoffe fettlöslich), Orange I, Amaranth, Ponceau 3 R, Erythrosin (dient zum Färben von Zuckerwaren), Guineagrün B, Lichtgrün SF (beide in Lösung unbeständig), Echtgrün FCF, Indigocarmin.

Echtheitsprüfungen.

Die Prüfung der Echtheit der Färbungen ist eine sehr wichtige, allerdings auch schwierige Frage, da die Bezeichnungen echt und unecht sehr relativ sind und in absoluten Maßen nicht festgelegt werden können. Die Echtheitsprüfungen sind daher nur vergleichend; sie hängen außerdem in weitgehendem Maße von der Art der Ausführung ab, dann von der Färbeweise der Farbstoffe und von der Faserart, auf welcher diese befestigt sind. Es kommt dann noch weiter hinzu, daß die Echtheitsansprüche in den verschiedenen Industrien erheblich voneinander abweichen; je nachdem die Färbung für Möbelstoffe, Ober- oder Unterkleider, Hemdenstoffe u. s. w. bestimmt ist, kommen wesentlich andere Gesichtspunkte bei der Beurteilung in Frage, so daß der eine Farbstoff für eine Ausführungsart brauchbar sein kann, für eine andere aber ausgeschlossen ist; auch die Ansichten des Verkäufers des Farbstoffes und des Verbrauchers decken sich nicht immer vollkommen.

Im allgemeinen verfährt man so, daß man Normen aufstellt und zwischen der echtesten Färbung und der unechtesten 5 Stufen unterscheidet. Für die Lichtechtheit hat man es allerdings zweckmäßig gefunden, statt der früher üblichen 5 Vergleichsstufen deren 8 zu benutzen; Stufe 1

soll nach einem Monat Belichtung nicht oder kaum verändert sein, während Stufe 8 sich bereits nach einem Tag erheblich verfärbt und die übrigen Stufen entsprechende Zwischenstellungen einnehmen. Die Verwendung von Normen ist unbedingt geboten, weil bekanntlich die Stärke der Belichtung, die Jahreszeit, die klimatischen Verhältnisse, Feuchtigkeit u. s. w. in weitgehendem Maße von Einfluß sind und ohne deren gleichzeitige Verwendung über die Zuerteilung zu den verschiedenen Stufen große Unterschiede entstehen würden. Es kommt dann noch hinzu, daß der Vorgang der Verfärbung am Licht nicht gleichmäßig ist, also nicht notwendigerweise in einfacher funktioneller Abhängigkeit von der Belichtungsdauer steht. So zeigt die Erfahrung, daß Färbungen mit Küpenfarben vom Beginn bis zu Ende der Belichtung ziemlich gleichmäßig verschießen, während Naphthol AS-Färbungen sich längere Zeit wenig verändern, dann rapid abfallen. Auch der Feuchtigkeitsgrad spielt eine erhebliche Rolle, da die Färbungen feucht rascher verschießen (Journ. Soc. Dyers of Col. **1928**, 52). Eine streng wissenschaftliche und genaue Durchführung der Belichtungsversuche ist infolge der zahlreichen beteiligten Faktoren derart umständlich, daß sie für praktische Zwecke nicht in Betracht kommt und man sich daher mit der obenerwähnten rohen Bestimmungsmethode begnügt.

Das Wesen der Lichteinwirkung auf Färbungen scheint nicht einheitlicher Natur zu sein; es dürften sich sowohl Oxydations- wie Reduktionsvorgänge abspielen. So konnte die Entstehung von Isatin bei der Einwirkung von Licht auf Indigofärbungen erwiesen werden, während Nitroverbindungen angeblich Azoxyverbindungen bzw. Oxyazokörper erzeugen (SEYEWETZ und MONNIER, *Bull. Soc. chim.* [4] **43/44**, 648 [1928]). Man kann daher durch Behandlung der Färbungen mit Antisauerstoffmitteln (MOUREU und DUFRAISSE, GILLET) eine Erhöhung der Lichtechtheit bewirken; in diesem Sinne dürfte das Kupfern der direktziehenden blauen Farbstoffe zu deuten sein.

Eine internationale Vereinbarung betreffs der Echtheitsprüfungen wäre erwünscht, konnte aber bis jetzt noch nicht erreicht werden. Die früher vorhandenen Widersprüche bezüglich der Echtheitsgrade, ihrer Bezifferung, der Normen u. s. w. zu beseitigen und zu einer gleichmäßigen Ausführung der Echtheitsproben sowie Bezeichnung der Echtheitsgrade zu gelangen, ist das Bestreben einer Echtheitskommission gewesen, deren Normen und Typen im folgenden benutzt werden sollen und sich in Deutschland und auch teilweise anderwärts[1] eingeführt haben (vgl. Bericht der Echtheitskommission, 4. Ausgabe. 1928)[2].

1. Lichtechtheit. Statt der früher üblichen 5 Normen (vgl. oben) sind 8 Normen vorgesehen; die Belichtung ist parallel mit den Typen hinter Glas und im Freien auszuführen:

Normen für Baumwolle.	Normen für Wolle.
I. 5% Chicagoblau 6 B,	I. 3% Indigotin I,
II. 0,8% Methylenblau BG,	II. 1,5% Ponceau RR,
III. 1% Indoinblau R,	III. 2,75% Amarant,
IV. 20% Kryogenviolett 3 R,	IV. 4,5% Azosäurerot B,
V. 2,5% Siriusrot 4 B,	V. 5% Säureviolett 4 RN,
VI. 10% Hydronblau G Teig,	VI. 2,5% Diaminechtrot F, nachchromiert,
VII. 8% Schwefelschwarz T extra,	VII. 4% Anthrachinongrün GXN,
VIII. 25% Indanthrenblau GC Teig.	VIII. Indigo rein oder 7% Naphtholgrün B.

2. *a)* Waschechtheit und Kochechtheit gefärbter Baumwolle neben weißer Baumwolle. Die Prüfung geschieht in folgender Weise:

A. Die Probe, mit der gleichen Menge weißer abgekochter Baumwolle verflochten, wird in 50facher Flottenmenge behandelt: $^1/_2{}^h$ bei 40° mit 5 *g* Marseillerseife und 3 *g* calcinierter Soda pro 1 *l* Wasser. Dann 10mal im Handballen mit den Fingern in der Weise ausgedrückt, daß das Zöpfchen jedesmal in die Flotte eingetaucht, herausgenommen und ausgedrückt wird. Zum Schluß wird die Probe in kaltem Wasser gespült und getrocknet.

B. Mit 5 *g* Marseillerseife und 3 *g* calcinierter Soda in 1 *l* Wasser $^1/_2{}^h$ kochen, dann $^1/_2{}^h$ auf 40° abkühlen lassen und in gleicher Weise 10mal ausdrücken und behandeln wie unter *A*.

Normen.	Typen.
Nach *A* behandelt:	
I. Starke Veränderung der Farbtiefe und des Farbtons; weißes Material stark angefärbt.	I. 2% Rhodamin B extra auf Tannin-Antimon-Beize, $^1/_2{}^h$ bei 80° C.
III. Farbtiefe und Farbton nicht oder nur sehr wenig verändert; weißes Material etwas angefärbt.	III. 3% Benzokupferblau B, gefärbt 1^h kochend mit 20 *g* Glaubersalz in 1 *l*, dann gekupfert mit 3% Kupfersulfat und 3% Essigsäure 20′ bei 90°.
V. Farbtiefe, Farbton und weißes Material unverändert.	V. 15% Indanthrenbraun RTg, kochend geseift mit 5 *g* Seife in 1 *l*.
Nach *B* behandelt:	
I. Farbtiefe und Farbton stark verändert; starkes Bluten auf das weiße Material.	I. 3% Benzopurpurin 4 B, gefärbt 1^h mit 10 *g* Glaubersalz in 1 *l*.
III. Farbtiefe und Farbton nicht oder nur wenig verändert; weißes Material angefärbt.	III. 12% Immedialgrün BB extra, 1^h kochend gefärbt mit $1^1/_2$facher Menge Schwefelnatrium, 3 *g* calcinierte Soda und 25 *g* Kochsalz in 1 *l*.
V. Farbtiefe, Farbton und weißes Material unverändert.	V. 15% Indanthrenbraun R in Teig.

[1] Für England vgl. A. CRUMMET, Journ. Soc. Dyers of Col., 201 [1926]; für Amerika siehe: Yearbook of Amer. Assoc. of Textile Chemists and Colorists, 1928.

[2] Die 4. Ausgabe der Verfahren, Normen und Typen der Echtheitskommission ist vom Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W. 10, Corneliusstraße 3, zu beziehen.

2. *b)* Waschechtheit gefärbter Wolle neben Wolle und neben Baumwolle. Die Prüfung erfolgt nach 2 Methoden: *A*. Probe mit je der gleichen Gewichtsmenge weißer gewaschener Zephirwolle und abgekochter weißer Baumwolle verflochten, in 50facher Flottenmenge, $^1/_4{}^h$ bei 50^0 behandeln mit 10 *g* Marseillerseife und 0,5 *g* calcinierter Soda in 1 *l* Wasser, dann 5mal in der Hand durchkneten, gut ausdrücken, spülen und trocknen. *B*. Dasselbe bei 80^0, nur daß nach der Behandlung bei 80^0 die Zöpfchen herausgelegt, $^1/_4{}^h$ lang abkühlen gelassen und dann wie oben geknetet werden.

Waschechtheit neben Wolle.

Normen.

I. Nach *A* behandelt. Starke Veränderung der Färbung, starkes Bluten auf Weiß.
III. Nach *A* behandelt. Keine oder nur geringe Veränderung der Färbung, kein Bluten auf Weiß.
V. Nach *B* behandelt. Keine Veränderung der Färbung, kein Bluten auf Weiß.

Typen.

I. 2% Orange II gefärbt mit 10% Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, 1^h kochend.
III. 2% Patentblau A mit 10% Glaubersalz, 3% Essigsäure und 2% Schwefelsäure gefärbt.
V. 7% Palatinchromschwarz 6 B mit $2^1/_2$% Bichromat entwickelt.

Waschechtheit neben Baumwolle.

I. Nach *A* behandelt. Starkes Bluten auf Weiß.
III. Nach *A* behandelt. Kein Bluten auf Weiß.
V. Nach *B* behandelt. Kein Bluten auf Weiß.

I. 2% Chrysophenin G mit 10% Glaubersalz und 2% Essigsäure gefärbt.
III. 2% Patentblau A wie oben gefärbt.
V. 7% Palatinchromschwarz 6 B wie oben gefärbt.

3. *a)* Wasserechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Probe wird derart mit abgekochter weißer Baumwolle, gewaschener Zephirwolle und weißer Seide verflochten, daß auf 2 Teile gefärbten je ein Teil des weißen Materials kommt und jedes in direkter Berührung mit der Färbung ist. Die Probe wird über Nacht in kaltes Kondenswasser (etwa 20^0) bei 40facher Flottenmenge eingelegt, ausgedrückt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Normen.

I. Starke Veränderung der Farbtiefe, starkes Bluten auf Weiß.
III. Geringe Veränderung der Farbtiefe, weißes Material etwas angefärbt.
V. Färbung und weißes Material unverändert.

Typen.

I. 2% Chrysophenin G, gefärbt 1^h kochend mit 20 *g* Glaubersalz in 1 *l*.
III. 2% Chloramingelb C, gefärbt wie vorstehend.
V. 8% Immedialcarbon B, gefärbt mit der $1^1/_2$-fachen Menge krystallisiertem Schwefelnatrium, 3 *g* Soda und 20 *g* Kochsalz pro 1 *l*.

3. *b)* Wasserechtheit gefärbter Wolle. Probe wie bei 3. *a)*, aber 24^h einlegen.

Normen.

I. Bei einmaliger Behandlung Färbung verändert oder heller, weißes Material angefärbt.
III. Bei einmaliger Behandlung Färbung unverändert, kein Bluten ins weiße Material.
V. Bei 3maliger Behandlung (jedesmal mit frischem Wasser) Färbung unverändert, kein oder nur spurenweißes Bluten ins weiße Material.

Typen.

I. 2% Brillantgrün, gefärbt mit 1% Essigsäure, 1^h bei 80^0.
III. 2% Patentblau A, gefärbt wie vorstehend.
V. 7% Palatinchromschwarz 6 B, gefärbt wie vorstehend.

4. Reibechtheit (für alle Färbungen). Man reibt mit einem über den Zeigefinger gespannten unappretierten weißen Baumwollappen 10mal kräftig hin und her. Die Reiblänge beträgt 10 *cm*. Für Baumwolle 3 Normen und 3 Typen (1,5% Methylviolett BB extra; 4% Primulin-β-Naphthol; 3% Naphthogenblau RR), für Wolle entweder echt oder unecht.

5. Bügelechtheit. Diese Probe ergibt die Widerstandsfähigkeit der Farbe gegen heißes Bügeln und Pressen und erfolgt durch Beobachtung der Veränderung der Farbe nach Aufsetzen eines Bügeleisens, das so heiß ist, daß es einen heißen Wollfilz eben zu sengen beginnt. Die Veränderung der Färbung ist an den gebügelten Stellen im Vergleich zu den danebenliegenden nicht gebügelten Teilen festzustellen. Bei Baumwolle bügelt man unter Verwendung eines angefeuchteten Baumwolllappens und beobachtet auch die Einfärbung desselben. Für Baumwolle und Wolle 3 Normen und 3 Typen (für Baumwolle: 1% Brillantbenzoviolett B, 1% Benzopurpurin 4 B, 10% Indanthrengrün BBTg; für Wolle: 2% Fuchsin S, 2% Amarant, 2% Tartrazin).

6. Schwefelechtheit gefärbter Baumwolle und Wolle. Die Probe, mit Wolle und Seide verflochten, wird in einer Lösung von 5 *g* Marseillerseife in 1 *l* Wasser bei Zimmertemperatur genetzt, dann ausgerungen. Hierauf kommt sie in die Schwefelkammer, bleibt darin 12^h und wird dann in kaltem Wasser gut gespült, ausgedrückt und getrocknet. Die Echtheitskommission hat 3 Normen und je 3 Typen für gefärbte Baumwolle und Wolle aufgestellt (Baumwolle: 1% Diamantfuchsin, 1% Columbiaschwarz FF extra, 1% Diaminschwarz BH, mit Toluylendiamin entwickelt; Wolle: 2% Diaminscharlach B, 2% Walkrot G, 2% Palatinscharlach A).

7. Schweißechtheit gefärbter Baumwolle und Wolle. Die Färbung wird mit Baumwolle und Wolle verflochten. Man gibt sie dann in eine Lösung von 5 *g* Kochsalz und 6 cm^3 Ammoniak (24%) in 1 *l*, Flottenverhältnis 1 : 10, läßt sie $^1/_2{}^h$ bei 45^0 in der Flotte und quetscht das Material alle 10′ 10mal mit der Hand aus. Nach $^1/_2{}^h$ setzt man 7,5 cm^3 Eisessig für 1 *l* Lösung nach und behandelt in der oben beschriebenen Weise $^1/_2{}^h$ weiter, indem man alle 10′ 10mal ausquetscht u. s. w. Dann nimmt man die Probe heraus, drückt aus und trocknet ohne Spülen bei gewöhnlicher Temperatur. Es muß allerdings betont werden, daß es bei der individuellen, sehr ver-

schiedenartigen Schweißabsonderung der Menschen nicht möglich ist, eine Prüfungsmethode aufzustellen, die in allen Fällen der Praxis gerecht wird. Es erscheint deshalb nötig, daß außerdem noch die praktische Tragprobe berücksichtigt wird. Für Baumwolle und Wolle: 3 Normen und 3 Typen (Baumwolle: 4% Brillantreinblau, 3% Diaminechtrot F mit CrF_3, 20% Indanthrenbraun RTg; Wolle: 3% Amarant, 2% Brillantwalkrot, 8% Diamantschwarz PV chromiert).

8. Alkaliechtheit (Straßenschmutz- und Staubechtheit) gefärbter Baumwolle und Wolle. Reagens: 10 *g* Ätzkalk und 10 *g* Ammoniak (24%ig) in 1 *l* gemischt. Die Färbung wird damit betupft, abgedrückt, ohne zu spülen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, dann gut abgebürstet. Je 3 Normen und Typen für Wolle und Baumwolle (Baumwolle: 1,5% Malachitgrün, 1% Direkttiefschwarz EW extra, 8% Diaminschwarz BH mit Toluylendiamin entwickelt; Wolle: 2% Wasserblau, 2% Amarant, 7% Palatinchromschwarz chromiert).

9. *a)* Säurekochechtheit gefärbter Baumwolle. Die gefärbte Baumwolle wird mit der gleichen Menge weißer Wolle und Baumwolle verflochten, 1^h mit 10% Weinsteinpräparat vom Gewicht der Ware bei 40facher Flottenmenge gekocht, in kaltem Wasser gut gespült, ausgedrückt und getrocknet. 3 Normen, 3 Typen (2% Chloramingelb C, 3% Primulin-β-Naphthol, 8% Immedialcarbon B).

9. *b)* Säurekochechtheit gefärbter Wolle. Die mit gewaschener Zephirwolle verflochtene Wolle wird in 70facher Flottenmenge $1^1/_2{}^h$ mit einer Lösung von 2,5 *g* Weinsteinpräparat in 1 *l* destillierten Wassers bei 90—92° behandelt, dann gespült und getrocknet; 3 Normen, 3 Typen (2% Chromgelb D chromiert, 2% Diaminscharlach B, 6% Alizarinschwarz WX chromiert).

10. *a)* Säureechtheit gefärbter Baumwolle. Die Färbung wird mit Mineralsäure (10%iger Schwefelsäure) und mit organischer Säure (30%iger Essigsäure) betupft und die Nuancenveränderung im Vergleich mit einer mit Wasser betupften Stelle festgestellt. 3 Normen, 3 Typen (3% Benzopurpurin 4 B, 0,5% Chrysophenin G, 20% Indanthrenblau RSTg).

10. *b)* Avivierechtheit gefärbter Baumwolle. Die Färbung wird 5′ in einem Bade von 5 *g* Milchsäure in 1 *l*, Flottenverhältnis 1 : 30, bei gewöhnlicher Temperatur umgezogen, dann ausgequetscht und ohne Spülen getrocknet. 3 Normen und 3 Typen (3% Benzopurpurin 4 B, 3% Benzooliv, 20% Indanthrenblau RSTg).

11. Beuchechtheit gefärbter Baumwolle. Die gefärbte Baumwolle wird mit dem gleichen Gewicht Baumwollgarn gebeucht: *A.* mit der 10fachen Flottenmenge, welche mit 10% Natronlauge von 40° *Bé* vom Gewicht des Materials versetzt ist, 6^h gekocht, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird, dann gut gespült und getrocknet. *B.* Unter Zusatz von 1% Ludigol (nitrometanilsaures Natrium) vom Fasergewicht. 3 Normen und 3 Typen (Paranitranilinrot, Indigofärbung bzw. 10% Indanthrengelb GTg, Türkischrot, Altrot).

12. Chlorechtheit gefärbter Baumwolle. *A.* Die Probe wird mit der gleichen Menge abgekochter weißer Baumwolle verflochten, in heißem Wasser genetzt und auf 1^h bei etwa 15° in ein frisch bereitetes Bad von Chlorsoda mit 1 *g* wirksamem Chlor in 1 *l* eingelegt, gespült, abgesäuert, nochmals gespült, ausgedrückt und getrocknet. *B.* Desgleichen unter Benutzung eines Chlorkalkbades mit 3 *g* wirksamem Chlor in 1 *l*. 3 Normen und 3 Typen (1% Methylenblau B, 20% Hydronblau RTg (30%ig), 25% Indanthrenbraun RTg).

13. Mercerisierechtheit gefärbter Baumwolle. Die Färbung wird in gebleichten unappretierten Baumwollstoff eingenäht, 2′ in kalte Natronlauge von 30° *Bé* eingelegt (unter Zusatz von 10 cm^3 Prestabitöl BMD, STOCKHAUSEN & Co., Krefeld), gespült, abgesäuert, fertig gespült und getrocknet. 3 Normen, 3 Typen (3% Chrysamin G, 2% Chrysophenin G, 25% Indanthrenbraun RTg).

14. Superoxydechtheit gefärbter Baumwolle. *A.* Die mit weißer Baumwolle verflochtene Färbung wird über Nacht in 100 cm^3 Wasser mit 0,1 *g* Diastafor bei 60° eingelegt, dann mit 200 cm^3 Wasser mit 0,6 *g* Na_2O_2 behandelt, indem man in $^3/_4{}^h$ auf 90° erwärmt und $^3/_4{}^h$ auf dieser Temperatur hält, hierauf spült, absäuert und wieder spült. *B.* Nach der Diastaforbehandlung legt man 1^h in eine Chlorkalklösung von 1 *g* aktivem Chlor in 1 *l*, spült, säuert, spült und behandelt mit Na_2O_2 wie unter *A.* 3 Normen und 3 Typen (15% Immedialgrün GG, 27% Indanthrenbraun GRTg, 14% Indanthrengoldorange 3 GTg).

15. Sodakochechtheit. Die Probe, mit unabgekochter Baumwolle verflochten, wird 1^h mit 10 *g* Soda pro 1 *l* gekocht unter Ersatz des verdampften Wassers (Flottenverhältnis 1 : 20), dann gespült und getrocknet. 3 Normen und 3 Typen (4% Benzopurpurin 4 B, 17% Indanthrenbraun RTTg, 20% Indanthrenkhaki GGTg).

16. Bleichechtheit gefärbter Wolle. Die auf leichtem Wollstoff hergestellte Färbung wird nach Durchnähung des Stoffes mit weißen Woll-, Baumwoll- und Seidenfäden mit einem Bleichbade behandelt. Dieses wird angesetzt mit 100 Tl. destillierten Wassers und 20 Tl. Wasserstoffsuperoxyd (10—12 *Vol.*) und schwach alkalisch gemacht (mit Ammoniak). Man legt die Probe in das etwa 40—50° warme Bad (40—50fache Flottenmenge) und läßt dann 12^h im allmählich erkaltenden Bade liegen. Dann wird gespült und getrocknet. 5 Normen, 5 Typen (2% Azogelb, 2% Patentblau A, 2% Echtgelb, 2% Chrysophenin G, 2% Sulfoncyanin GR extra).

17. Walkechtheit gefärbter Wolle. *A.* Neutrale Walke. Die Probe wird mit der gleichen Menge weißer Wolle und Baumwolle verflochten, dann bei 30° in der 40fachen Flottenmenge mit einer Walkflotte von 20 *g* Marseillerseife in 1 *l* destillierten Wassers behandelt. Die Probe wird erst mit der Hand gut durchgewalkt, dann 2^h eingelegt, nochmals durchgeknetet, hierauf ausgewaschen und getrocknet. *B.* Alkalische Walke. Behandlung wie bei *A*, jedoch bei 40°; die Walkflotte enthält 20 *g* Marseillerseife und 5 *g* calcinierte Soda in 1 *l* destillierten Wassers. 3 Normen und 3 Typen (2% Azogelb, 6% Sulfoncyaninschwarz BB, 5% Diamantschwarz PBB).

18. Carbonisierechtheit (Wolle). Die Probe $^1/_2{}^h$ in Schwefelsäure (5° *Bé*) einlegen, auf 100% Feuchtigkeitsgehalt abpressen, dann 1^h bei 80° trocknen. Hierauf wird die Probe $^1/_4{}^h$ mit der 200fachen Menge destillierten Wassers gewaschen, abgepreßt und $^1/_4{}^h$ in der 200fachen Menge Soda-

lösung 2:1000 neutralisiert. Dem Neutralisieren folgt ein gründliches Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. 3 Normen, 3 Typen (2% Alizarinrot W auf *Cr*-Beize, 2% Orange IV, 2% Palatinscharlach A).

19. Pottingechtheit gefärbter Wolle. *A.* Die Probe wird mit der gleichen Menge weißer Wolle und Baumwolle verflochten und 2h in der 70fachen Menge 90° heißen destillierten Wassers behandelt, hierauf ausgewaschen und getrocknet. *B.* Wie *A* mit destilliertem Wasser, dem 1 *g* Marseillerseife in 1 *l* zugesetzt ist. 3 Normen, 3 Typen (2% Patentblau A, 5% Diamantschwarz F, 5% Diamantschwarz PV chromiert).

20. Dekaturechtheit gefärbter Wolle. *A.* Die Probe wird auf einem Dekaturzylinder aufgerollt und während 10′ im geschlossenen Apparat bei 1/2 *Atm.* Überdruck gedämpft. *B.* Dieselbe Probe wird 10′ bei 1 1/2 *Atm.* Überdruck gedämpft. 3 Normen, 3 Typen (2% Thioflavin T, 2% Sulfoncyanin GR extra, 9% Naphtholschwarz 6 B).

21. Seewasserechtheit gefärbter Wolle. Die Probe wird mit der gleichen Menge weißer Wolle verflochten, 24h bei 40facher Flottenmenge in eine kalte Lösung von 30 *g* Kochsalz und 6 *g* Chlorcalcium (wasserfrei) in 1 *l* Wasser eingelegt, dann, ohne zu spülen, getrocknet. 3 Normen, 3 Typen (2% Chrysoin, 2% Cyanol extra, 6% Sulfoncyaninschwarz 2 B).

Außerdem wurden besondere Vorschriften für Naturseide (beschwert und unbeschwert), Viscosekunstseide und gefärbte Acetatseide aufgestellt, für welche die Originalarbeit eingesehen werden muß. Bemerkt sei bloß, daß für die Lichtechtheit in allen 3 Fällen bloß 5 Normen und Typen aufgestellt wurden.

Es sei schließlich erwähnt, daß für die Ablieferung der Militärtuche für Heer und Marine in allen Ländern besondere Vorschriften bestehen, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Außer den chemischen und physikalischen Echtheitsproben kommen dann noch dynamometrische Proben in Frage, um die Festigkeit und Dehnbarkeit der abgelieferten Ware zu kontrollieren. Für die Tragechtheit können außerdem Schabproben auf geeigneten Maschinen ausgeführt werden (vgl. A. KERTESZ, *Chem.-Ztg.* **1914**, 752).

Literatur: C. L. et A. B. BERTHOLLET, Eléments de l'art de la teinture. Paris 1804. – BANCROFT, Neues englisches Färbebuch, herausgegeben von J. G. DINGLER und W. H. v. KURRER. Nürnberg 1817/18. – E. CHEVREUL, Leçons de chimie appliquée à la teinture. Paris 1829/30. – F. E. RUNGE, Lehrbuch der praktischen Baumwollfärberei. 1834–1850. – J. C. LEUCHS, Vollständige Farben- und Färbekunde. 1846. – W. H. v. KURRER, Die Druck- und die Färbekunst in ihrem ganzen Umfang. Wien 1848–1850. – D. GONFREVILLE, L'art de la teinture de la laine en toison, en fil et en tissu. Deutsch 1851. – P. A. BOLLEY, Kritische und experimentelle Beiträge zur Theorie der Färbungen. Zürich 1859. – M. P. SCHÜTZENBERGER, Traité des matières colorantes et leurs applications à la teinture et à l'impression. Paris 1867. – M. REIMANN, Die Färberei der Gespinste und Gewebe. Berlin 1867. – SCHÜTZENBERGER-SCHRÖDER, Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei. Berlin 1868–1870. – W. CROOKES, A pratical handbook of dyeing and calicoprinting. London 1874. – F. CRACE-CALVERT, Dyeing and Calico-Printing. London 1876. – A. KERTESZ, Die Anilinfarbstoffe, ihre Eigenschaften, Anwendung und Reaktionen. Braunschweig 1888. – V. H. SOXHLET, Die Färberei der Baumwolle mit direkt färbenden Farbstoffen. Stuttgart 1891. – DELMART, Die Echtfärberei der losen Wolle. Reichenberg 1891. – J. DÉPIERRE, Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles. Paris 1891 bis 1903. – J. GARÇON, La pratique du teinturier. Paris 1893–1897. – ED. HERZINGER, Die Walkechtfärberei der ungesponnenen Baumwolle. Wien 1894. – C. E. GUIGNET, F. DOMMER et E. GRANDMOUGIN, Industries textiles, blanchiment et apprêts, teinture et impression. Paris 1895 (vergriffen). – C. H. STEINBECK, Bleichen und Färben der Seide und Halbseide im Strang und Stück. Berlin 1895. – H. SILBERMANN, Die Seide. 1897. – ED. HERZINGER, Die Technik der Baumwollgarnfärberei, 1898. – R. LÖWENTHAL, Die Färberei der Spinnfasern nebst Bleicherei und Zeugdruck. 1898. – KNECHT, RAWSON, LÖWENTHAL, Handbuch der Färberei. Berlin 1900. – J. ERFURT, Färben des Papierstoffes. 1900. – E. RISTENPART, Die Praxis der Färberei. Berlin 1926. – H. SILBERMANN, Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. Dresden 1901–1903. – DELMART, Die Stück- und Kammgarnfärberei in ihrem ganzen Umfange. Reichenberg 1902–1905. – A. GANSWINDT, Einführung in die moderne Färberei. Leipzig 1902. – A. GANSWINDT, Theorie und Praxis der modernen Färberei. Leipzig 1903. – P. HEERMANN, Technologie der Textilveredlung. Berlin 1921. – A. GANSWINDT, Leitfaden der Färberei. Leipzig 1904. – W. MASSOT, Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe. Leipzig 1904. – E. NOELTING und A. LEHNE, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Berlin 1904. – G. ULLMANN, Die Apparatfärberei. Berlin 1905. – F. ERBAN, Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azoentwicklern. Berlin 1906. – P. HEERMANN, Färberei und textilchemische Untersuchungen. Berlin 1923. – G. v. GEORGIEVICS, Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur der Gespinstfasern. Wien 1918. – F. FELSEN, Der Indigo und seine Konkurrenten. Berlin 1909. – FR. AIX, Die gesamte moderne Hutfärberei. 1909. – BOTTLER, Färbemethoden der Neuzeit. 1910. – E. KNECHT, CH. RAWSON und R. LÖWENTHAL, A Manual of Dyeing. London 1910. – F. FELSEN, Türkischrot und seine Konkurrenten. Berlin 1911. – A. SANSONE, Kompendium der Färbereichemie. Wien 1912. – J. C. BELTZER, Teinture des poils et fourrures. 2. Aufl. Paris 1923. – H. LANGE, Färberei, Druckerei und Appretur, Sonderdruck der Chemischen Technologie von HERZOG. Heidelberg 1912. – A. GANSWINDT, Das Färben der Seide. Wien 1914. – *Agfa*, Die Farbstoffe der *Agfa*, ihre Eigenschaften und Anwendung in der Textilfärberei. Berlin 1913. – *BASF*, Die Alizarinfarben der *BASF* und ihre

Anwendung auf Baumwolle, Wolle und Seide. Ludwigshafen; Die Anilinfarben der *BASF* und ihre Anwendung auf Wolle, Baumwolle und Seide. Ludwigshafen 1900; Kurzer Leitfaden für die Anwendung der Farbstoffe der *BASF*. Ludwigshafen 1913; Die Indanthrenfarbstoffe der *BASF*. Ludwigshafen 1910; Indigo rein der *BASF*. – *Cassella*, Kleines Handbuch der Färberei. Frankfurt. 3. Aufl. 1926; Die Diaminfarben von *Cassella*, ihre Eigenschaften und Anwendung in der Färberei und Druckerei. 1895 96; Das Färben der Baumwolle und verwandten Fasern mit den Farbstoffen von *Cassella*, 1902 und Nachträge; Das Färben der Halbwolle mit den Farbstoffe von *Cassella*. Frankfurt 1905; Die Baumwollfarbstoffe von *Cassella*, nebst Nachträgen. – *Bayer*, Die Wollfärberei unter Anwendung der Farbstoffe der *Bayer*. Elberfeld 1897; Das Färben der Wolle mit Alizarin- und Beizenfarbstoffen. Elberfeld 1903; Die Benzidinfarbstoffe und andere substantive Farbstoffe. 1905/06; Die Katigenfarbstoffe, nebst Nachträgen. Elberfeld 1907; Tabellarische Übersicht über Eigenschaften und Anwendung der Farbstoffe der *Bayer*. 1908. – *M. L. B.*, Die Thiogenfarbstoffe der *M. L. B.* Höchst 1905; Die Teerfarbstoffe der *M. L. B.* auf dem Gebiete der Färberei von Baumwolle u. s. w. 1906; Die Teerfarbstoffe der *M. L. B.* auf dem Gebiete der Wollfärberei. 1908; Kurzer Ratgeber für die Anwendung der Teerfarbstoffe. – P. BARY, Les fibres textiles et la teinture. Paris 1927. – E. SEDLACZEK, Die Mercerisierungsverfahren. Berlin 1928. – AD. LEHNE, Textilchemische Erfindungen. Wittenberg 1927/28. – H. SPETEBROOT, Traité de la Teinture moderne. Paris 1927. – GNEHM-MURALT, Manuel du Teinturier. Paris 1927. – EHRMANN, Traité des Matières colorantes et de leurs diverses applications. Paris 1922. – CHAS. E. MULLIN, Acetate Silk and its Dyes. New York 1927. – P. LEDERLIN, Blanchiment, Teinture, Impression, Apprêt. Paris 1923. – CH. LIÉNARD-FIÉVET, Manuel de Blanchiment-Teinture. Paris 1926. – T. MERRITT MATTHEWS, Application of Dyestuffs to textiles, paper, leather and other materials. New York 1921. – SANDOZ, Manuel de teinture. Basel 1927. – J. R. GEIGY, Die Wollfarbstoffe. Basel 1923; Wollfärberei 1925. – H. LEY, Die neuzeitliche Seidenfärberei. Berlin 1921. – KIELMEYER, Der Färberlehrling im Chemie-Examen. Leipzig 1920. – H. SILBERMANN, Hilfsapparate für den Färber und Koloristen. Bd. I, Leipzig 1926. – RUGGLI, Praktikum der Färberei- und Farbstoffanalyse für Studierende. München 1925. – F. ERBAN, Laboratoriumsbuch für die Färberei und Druckerei (französische Ausgabe). Paris 1924. – A. SANSONE, La Chimie de la teinture. Paris 1921. – WITT-LEHMANN, Technologie der Gespinstfasern. Braunschweig 1911. – PEARSON-KRAIS, Das Wasserdichtmachen von Textilien. Dresden 1928. *E. Grandmougin.*

Farbhölzer, Farbholzextrakte s. Farbstoffe, pflanzliche (Bd. V, 114).

Farblacke sind Körperfarben, welche dadurch entstehen, daß man einen in Wasser löslichen Farbstoff, der tierischer oder pflanzlicher Abstammung oder ein Teerfarbstoff oder ein Gemisch solcher Farbstoffe sein kann, auf einen oder mehrere unlösliche mineralische Grundstoffe (Substrate) niederschlägt und darauf, meist durch eine chemische Reaktion, so befestigt, daß das Endprodukt eine in wässerigen und anderen Bindemitteln schwerlösliche Körperfarbe wird. In gewissen Fällen ergeben auch in Wasser unlösliche Teerfarbstoffe, sog. Pigmentfarbstoffe, durch mechanische Behandlung (Kollern) Farblacke.

Wasserlösliche tierische und pflanzliche Farbstoffe bildet man schon seit alten Zeiten in der Weise zu Körperfarben um, daß man sie an einen weißen – also farblosen – mineralischen Grundstoff bindet. Es entsteht auf diese Weise eine meistens chemische Vereinigung, u. zw. kann diese entweder zwischen dem Farbstoff und dem mineralischen Grundstoff direkt zustande kommen, oder es wird der Farbstoff vermittels eines oder mehrerer weiterer, in die Verbindung eintretender Körper auf den Grundstoff niedergeschlagen und befestigt. In dieser Weise hat man schon seit frühen Zeiten den Farbstoff der Krappwurzel (HOMER), den der Cochenille (Carminlack), den der Gelbbeeren (Schüttgelb) u. a. m. zu Körperfarben verarbeitet, und auch die Färbereitechnik (s. Färberei, Bd. V, 3, und Druckerei, Bd. III, 747) hat in analoger Weise die Farbstoffe auf der Faser, welche hier den Grundstoff darstellt, fixiert, wobei sie sich der Fällungsmittel, hier Beizen genannt, bedient. Mit dem Auftreten der Teerfarbstoffe hat diese Art der Herstellung wasserunlöslicher Körperfarben eine ganz bedeutende Ausgestaltung erfahren und sich zu einer eigenen Industrie ausgebildet, deren Produkte in der künstlerischen und gewerblichen Malerei (s. Malerfarben) und in den graphischen Gewerben (s. Graphische Farben) in ganz erheblichen Mengen Verwendung finden.

Das erwähnte Verfahren der Gewinnung von Körperfarben bezeichnet man als den Verlackungsprozeß, das fertige Produkt als Farblack, den weißen Grundstoff als Basis oder Substrat. (Es sei hier bemerkt, daß die auch zuweilen angewendete Bezeichnung „Lackfarbe“ irreführend und daher falsch ist; eine Lackfarbe ist eine zum Lackieren bestimmte Anstrichfarbe.)

Als Substrate eignen sich im allgemeinen alle farblosen, also weiß erscheinenden, wasserunlöslichen Hydroxyde und Salze der Metalle und alkalischen Erden (Ton, Gips, Bariumsulfat, Zinkweiß, Bleiweiß); ihre Auswahl ist abhängig von der Beschaffenheit des Farbstoffes und dem mit ihm zu erzielenden Farbeneffekt, von der Verwendungsart, welcher der fertige Farblack dienen soll, von dem Preis, der erzielt werden kann, von der Forderung, ob der Farblack rein lasierend, also durchsichtig, oder mehr deckend wirken soll, und von anderen Momenten. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß an sich schon gefärbte Körper als Substrate dienen können (Ocker, Mennige, grüne Erde), wenn beabsichtigt wird, eine gemeinsame Wirkung aus der Färbung des Substrats und der des darauf niederzuschlagenden Farbstoffes zu erzielen. Auf alle Fälle muß aber der als Substrat verwendete Stoff geeignet sein, aufs feinste verteilt und zu einem vollkommen weichen und feinsten Pulver vermahlen zu werden.

Als Substrate dienen sowohl fertig in der Natur vorkommende Verbindungen als auch solche, welche zu diesem Zwecke eigens hergestellt werden; u. zw. wird in gewissen Fällen die Ausfällung des Substrats mit dem Niederschlagen und Fixieren des Farbstoffes gleichzeitig vorgenommen.

Als Substrate kommen in Betracht:

1. Aluminiumverbindungen: Ton, China clay, Aluminiumphosphat, Fixierton und ganz besonders Tonerdehydrat im frisch gefällten Zustande;

2. Bariumverbindungen: Bariumsulfat als Schwerspat und als gefälltes Blanc fixe, auch phosphorsaures Barium;

3. Calciumverbindungen: Calciumsulfat als Gips (Leichtspat, Lenzin, Annalin) und, künstlich gefällt, als Satinweiß, ferner Calciumcarbonat, Calciumphosphat;

4. Bleiverbindungen: Bleioxyd, Mennige, Bleicarbonat (Bleiweiß), Bleisulfat;

5. Zinkoxyd, Lithopone, Zinksulfid;

6. Grüne Erde, Ocker und andere Erd- und Metallfarben, wie Zinnober, Eisenoxyd, Chromgelb, Zinkgelb, Ultramarin.

Neben diesen hauptsächlichsten Substraten können noch mancherlei andere in der Natur vorkommende oder auf chemischem Wege gewonnene Stoffe als Grundlage für Farblacke dienen, z. B. Kieselgur, Magnesia, Kohle, Ruß, Stärke, Umbra u. s. w.

Während die meisten als Substrate dienenden Körper in der Beschaffenheit, wie sie naturgemäß oder handelsüblich vorliegen, zur Verwendung kommen, erfordert das wichtigste Substrat, das Tonerdehydrat, eine besondere Besprechung bezüglich seiner Darstellung und Verarbeitung. Als Ölfarben ergeben die auf reines Tonerdehydrat[1] gefällten Farbstoffe lasierende Farben und werden als solche für die Zwecke der Kunstmalerei und des graphischen Gewerbes (Drei- und Mehrfarbendruck) in erheblicher Menge verwendet. In den meisten Fällen kommt das Tonerdehydrat in frisch gefälltem Zustande zur Verarbeitung, oder man hält sich einen Vorrat an Tonerdeteig, der auf einen bestimmten Trockengehalt — meist 10% — abgepreßt ist. Man gewinnt das Tonerdehydrat, $Al(OH)_3$ (s. Bd. I, 294), im allgemeinen durch Fällung von Aluminiumsulfat mit Soda. Die Fällung darf nicht in zu *konz.* Lösung stattfinden, da das Hydrat dann in einer gallertartigen, fast unbrauchbaren Form sich ausscheidet; in ebensolcher Weise zeigt sich das mit Natriumhydroxyd ausgefällte Tonerdehydrat, welches zu einer hornartigen Masse eintrocknet und deswegen unbrauchbar ist. Da überdies das Tonerdehydrat in überschüssiger Natronlauge löslich ist, so kommt diese als Fällungsmittel im allgemeinen nicht zur Anwendung; nur für bestimmte Zwecke wird das in fester Form im Handel erhältliche Tonerdenatron (Natriumaluminat, Bd. I, 270) in der Farblackfabrikation angewendet. Das aus verdünnten Lösungen mit Alkalicarbonaten ausgefällte Tonerdehydrat ist weniger gelatinöser Natur; wenn man es bei mittlerer Konzentration

[1] Aluminiumhydroxyd findet als weiße Lasurfarbe (Transparentweiß) Verwendung.

heiß niedergeschlagen hat, so fällt es rein weiß und undurchsichtig und läßt sich zu einem rein weißen weichen Pulver austrocknen. Die Fällung wird vor dem Abpressen mit am besten heißem Wasser salzfrei ausgewaschen. Ein geringer Eisengehalt des verarbeiteten Aluminiumsulfats schadet in den meisten Fällen nicht; nur bei Darstellung von Lacken der Anthrachinonfarbstoffe muß vollkommen eisenfreies Material verarbeitet werden, da diese durch die Einwirkung des Eisens braun verfärbt werden. Bei Verarbeitung der genannten Farbstoffe verwendet man als Rohmaterial für die Herstellung des Tonerdehydrats eisenfreien Alaun.

Neben dem Tonerdehydrat ist das Blanc fixe (Bariumsulfat) ein besonders wichtiges Substrat, das allerdings meistens nicht allein, sondern in Mischung mit ersterem zur Verwendung kommt, indem man die bei Ausfällung des Tonerdehydrats freiwerdende und an das Natrium übergehende Schwefelsäure durch Chlorbarium ausfällt. Das so entstehende Tonerde-Blanc-fixe-Substrat ist besonders fein, dabei körperreich und sehr gut zu verarbeiten. Der natürliche Schwerspat dient besonders zu gewöhnlichen Anstrichfarben und in Mischung mit anderen Substraten auch zu Tapetenfarben.

Deckende Farblacke enthalten Bleiweiß, Bleisulfat, Zinkoxyd, Lithopone, allein oder in Gemischen mit anderen, als Substrat. Solche Substratgemische enthalten in den allermeisten Fällen Tonerdehydrat als eine der Komponenten. Um die Mischungen möglichst homogen zu gewinnen, schlämmt man die unlöslichen Anteile, z. B. Blanc fixe, Bleiweiß, Leichtspat (es können mehrere sein), in der Aluminiumsulfatlösung auf und läßt unter anhaltendem starken Rühren die Sodalösung zulaufen, oder man kann auch Bleisulfat, Bleicarbonat, Bariumsulfat in das Gemisch hineinfällen.

Die zur Gewinnung von Farblacken dienenden Farbstoffe entstammen dem Tierreich (z. B. Carmin, Piuri, s. Farbstoffe, tierische), dem Pflanzenreich (Blauholz, Rotholz, Gelbbeeren, Krapp, Orseille, Quercitron u. a., s. Farbstoffe, pflanzliche) oder sind Teerfarbstoffe (s. Farbstoffe, künstliche). Die Bedeutung der künstlichen Farbstoffe ist gegenüber den erstgenannten natürlichen in neuerer Zeit derartig gestiegen, daß man im allgemeinen unter Farblacken immer nur Körperfarben aus den Teerfarbstoffen versteht. Nur für ganz bestimmte Zwecke werden heute noch aus den natürlichen Farbstoffen Farblacke dargestellt, u. zw. befassen sich mit deren Fabrikation nur einige wenige Spezialfabriken.

Einige der hauptsächlichsten Farblacke aus natürlichen Farbstoffen mögen hier besprochen werden.

Echter Carminlack wird dargestellt, indem man eine Cochenilleabkochung mit Alaunlösung gut mischt und dann mit einer Sodalösung die Ausfällung bewirkt. Der Farbstoff wird auf diese Weise mit niedergeschlagen, und der getrocknete Lack stellt ein karmoisinrotes, etwas ins Violette stechendes Pulver dar. Durch Zusatz von etwas Zinnchlorid zur Alaunlösung kann man dem Lack eine mehr scharlachrote Färbung geben. Dieser Lack wird auch als Münchner-, Venetianer-, Florentiner-, Wiener-, Kugellack u. s. w. bezeichnet.

Schüttgelb, eine noch vielfach verwendete Malerfarbe, wird aus einer Abkochung von Wau, Quercitron oder Gelbbeeren oder aus einem Gemisch von Abkochungen von Gelbbeeren, Quercitron und Lackmus gewonnen, welche man mit Alaunlösung vermengt und dann mit Kreidepulver ausfällt. Der Farblack ist lebhaft citronengelb gefärbt, dient auch zur Herstellung lebhafter Olivgrünsorten und kommt meist in Hütchenform in den Handel. Die Farbe ist nicht sehr beständig; sie wird zum Färben von Papier und Leder gebraucht.

Echter Krapplack wird aus dem Extrakt der Krappwurzel in ähnlicher Weise wie die geschilderten Sorten gewonnen. In Form von granatroten Blättchen heißt er „krystallisierter Krapplack", und unter „gebranntem Krapplack" versteht man einen solchen, der durch Erhitzen auf 150 bis 160° wasserfrei gemacht und dadurch etwas violettstichig gefärbt ist.

Es ist natürlich vollkommen ausgeschlossen, das ungeheure Gebiet der aus Teerfarbstoffen gewonnenen Farblacke an dieser Stelle auch nur in annähernd vollständiger Weise zu behandeln. Es soll nur eine allgemeine Schilderung der üblichen Arbeitsmethoden und der charakteristischen Eigenschaften der gewonnenen Produkte gegeben werden.

Die Farblacke aus Teerfarbstoffen sind nur in sehr seltenen Fällen einwandfrei charakterisierte chemische Verbindungen, und über die Theorie der Farb-

lackbildung haben die Forschungen bisher keine Klarheit gebracht. Die Vereinigung des Farbstoffs mit dem Fällungsmittel und dem Substrat geht meistens nicht in stöchiometrisch errechenbaren Verhältnissen vor sich. Die Substrate sowohl als auch die Fällungsmittel werden in willkürlichen Mengen, letztere meistens im Überschuß, angewendet; ausschlaggebend für deren Menge sind rein praktische Gründe: man wünscht vollkommene Fällungen zu erzielen und arbeitet deswegen mit Überschuß; ferner will man manchmal durch die Menge der Fällungsmittel auch bestimmte Nuancierungen bewirken und bemißt die Art und Menge der Substrate mit Rücksicht auf die Verwendungsart des fertigen Farblacks nach dem dafür zu zahlenden Preise und nach anderen Beweggründen. Die Teerfarbstoffe des Handels sind meist keine bestimmt charakterisierten chemischen Individuen; sie sind zur Einhaltung der Gleichmäßigkeit ihrer Färbekraft mit indifferenten Zusätzen gemischt, was bei der Ausfällung zu beachten ist. In manchen Fällen, in denen sich die für die Fällung notwendige Menge des Fällungsmittels errechnen läßt, beobachtet man wiederum, daß erheblich geringere als die errechneten Mengen zu einer vollkommenen Ausfällung ausreichen, woraus also folgt, daß freier Farbstoff neben dem gebundenen in dem fertigen Lack in genügend fixierter Form vorhanden ist.

Der Vorgang bei der Entstehung eines Farblacks ist nun der, daß die Anfärbung des weißen Substrats entweder ohne oder mit einer Hilfsreaktion vor sich geht. Wenn Farbstoff und Substrat sich ohne weiteres zu einer unlöslichen Pigmentfarbe vereinigen, so findet entweder eine chemische Bindung statt, oder die Anlagerung ist ein mechanischer Vorgang und als Adsorption aufzufassen. Meistens aber verläuft der Verlackungsprozeß so, daß der Farbstoff durch eine Umsetzung mit einer Salzlösung in eine unlösliche Verbindung übergeführt und als solche gleichzeitig auf dem Substrat fixiert wird, ein Prozeß, der dem Verlauf bei der Textilfärberei analog ist, in der man das Fixierungsmittel als Beize bezeichnet, während der zu färbende Stoff das Substrat darstellt. In einzelnen Fällen können auch Verbindungen zwischen Substrat, Fällungsmittel und Farbstoff gleichzeitig auftreten.

Die durch chemische Bindung erhaltenen Farblacke sind im allgemeinen lebhafter und tiefer in der Färbung, beständiger in Licht und Luft als die ohne Fixierungsmittel erhaltenen, welche oft schon bei der Darstellung sich wieder trennen, wenn mit zu stark verdünnter Lösung gearbeitet wird. Eine weitere Art der Fällung, von der man zuweilen zur Erzielung bestimmter Farbtöne Gebrauch macht, ist die, daß man saure und basische Farbstoffe miteinander ausfällt. Allerdings entstehen auf diese Weise im allgemeinen nur wenig beständige Produkte, so daß man nur in beschränktem Umfange von diesem Verfahren Gebrauch macht.

Herstellung. Für die Darstellung von Farblacken im großen sind die gleichen Apparate und Operationen erforderlich, wie sie bei der Erzeugung anderer Körperfarben auf chemischem Wege üblich sind; die praktischeste und modernste Anordnung der Apparate ist die in 3 Stockwerken übereinander. Im obersten Raum befinden sich die Bottiche, in denen die Lösung der einzelnen Bestandteile, aus denen der Farblack zusammengesetzt werden soll, stattfindet; in der Mitte sind die Ansatzbottiche und im unteren Raum die Filterpressen, Filter, Nutschen, Körbe u. s. w. aufgestellt, welche die fertigen Produkte aufzunehmen haben. Von hier aus gelangt die vom Wasser möglichst befreite Ware in die Trockenräume. Die Ansatz- und Lösungsbottiche sind mit Rührwerken und, wo nötig, auch mit Heizvorrichtungen für direkten oder indirekten Dampf versehen.

Nach den Angaben von KNUEPPEL sollen Farblacke und andere gefällte Körperfarben in besonders fein verteilter und deckkräftiger Form entstehen, wenn man die Salzlösungen durch ein senkrechtes, unten in ein horizontales Rohr auslaufendes Kreuz, das in die Flüssigkeit eintaucht und mit Öffnungen versehen ist, mittels eines andauernden Luftstromes einbläst, wodurch die Arme gleichzeitig in drehende Bewegung gesetzt werden. Die Gefäße sollen dabei geschlossen unter Druck stehen. Die Mitverarbeitung einer Lösung von Olein in Alkohol soll die feine Verteilung noch erhöhen und der trockenen Farbe eine erhöhte Tiefe und Leuchtkraft verleihen.

Die Feinheit des Korns gefällter Farblacke ist von Temperatur, Lösungskonzentration, Dauer und Schnelligkeit des Fällungsprozesses, Bewegung der Flüssigkeit und anderen Umständen abhängig. Exakte Untersuchungen über Korngröße veröffentlichte KÜHN, *Ztschr. angew. Chem.* **1915**, Aufsatzteil, 126; **1917**, 145; *Kolloid-Ztschr.* **1916**, 122. VAN HOEK hat den Einfluß des Schlämmens, Trocknens, der Verdünnung der Fällungsflüssigkeiten, der Zeit, Temperatur, der Entflockungsmittel, des Mahlens, Alterns u. s. w. genau studiert (*Farben Ztg.* **1926**, 1237, 1295, 1350, 1399, 1455, 1513).

Als Arbeitswasser zieht man möglichst weiches und eisenfreies, gegebenenfalls durch Abstehen und Filtrieren geklärtes Flußwasser dem harten Brunnenwasser vor; für die Lösung der Teerfarbstoffe bedient man sich am besten des destillierten Wassers (Kondenswasser), und da man zuweilen genötigt ist, Alkohol-, Essigsäure- oder sonstige Zusätze zu machen, um eine vollkommene Lösung zu erzielen, so arbeitet man am besten in hölzernen oder emaillierten Lösungsgefäßen und bei einer Lösungstemperatur von 60—70°.

Nach der Art der Fällung unterscheidet man die Teerfarbstoffe, wie folgt:

1. ohne Fällungsmittel fixierbar;
2. saure Farbstoffe, welche mit Chlorbarium gefällt werden;
3. basische Farbstoffe, welche mit Tannin und Brechweinstein fallen;
4. Farbstoffe, welche mit Bleisalzen gefällt werden;
5. Beizenfarbstoffe;
6. bei der Fällung erzeugte Farbstoffe (Monoazofarbstoffe): Kuppelungsfarben; Pigmentfarbstoffe.

Die hier gegebene Einteilung hat nur eine allgemeine Bedeutung; denn es ist nichts Ungewöhnliches, daß die Farbstoffe einer Gruppe durch die Fällungsmittel einer anderen niedergeschlagen werden können, so z. B. kann man einzelne Azofarbstoffe mit Bleisalzen fällen und einzelne basische Farbstoffe mit Chlorbarium verlacken.

1. Die Farbstoffe, welche ohne Fällungsmittel auf ihrem Substrat fixiert werden, haben basischen Charakter, und es ist der Gehalt an Kieselsäure im Substrat, welcher das Zusammengehen der beiden Bestandteile zu einer salzartigen Verbindung bewirkt. Man nimmt auch an, daß eine Fällung von Kolloiden entgegengesetzter Ladung oder auch nur reine Oberflächenadsorption stattfindet. Als solche kieselsäurehaltige Mineralien kommen Grünerde, weiße und gefärbte Tonsorten (Kaolin, Bolus), Kieselgur, Ocker, Umbra u. s. w. in Betracht; als Farbstoffe sind insbesondere Auramin, Chrysoidin, Fuchsin, Vesuvin, Malachit- und Brillantgrün, Methylviolett, Viktoriablau, Methylenblau, Rhodamin u. a. zu erwähnen.

Wenn man die Mineralien in fein geschlämmtem Zustande in wässeriger Suspension mit den Teerfarbstofflösungen zusammenbringt, so werden die letzteren meist sehr schnell und vollkommen durch das Substrat gebunden; die Bindung ist im allgemeinen so fest, daß sie selbst stärkeren alkalischen Einflüssen standhält und auch eine bemerkenswerte Lichtechtheit zeigt, welche oft stärker ist, als die eines aus dem gleichen Farbstoff auf anderem Wege gefällten Lackes. Die Fällungen auf Grünerde zeichnen sich meist durch besondere Lichtechtheit aus.

Diese Fällungsmethode bewirkt auch eine erhebliche Abweichung des Farbtons und Färbevermögens der Teerfarbstoffe. Gewisse Fällungen von Brillant- und Malachitgrün geben Produkte, die anfangs sehr wenig ansehnlich dunkelolivgrün gefärbt und nach dem Trocknen braun bis schwarz erscheinen. Erst nach der Behandlung mit Calciumcarbonat tritt die lebhaft bläulichgrüne Färbung zutage, welche diese sog. „Kalkgrüne" (weil sie für Kalkanstrichfarben dienen) auszeichnet. Diese Färbung ist dann sehr beständig; nur bei längerer und starker Belichtung dunkelt sie nach.

Man arbeitet im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur, in einzelnen Fällen empfiehlt sich Erwärmung, welche dann nicht nur eine vollkommenere Fixierung, sondern auch lebhaftere Tönung bewirkt; die Anwesenheit von Calcium- oder Magnesiumcarbonat kann allerdings die Erwärmung unter Umständen ausschließen,

da sie zersetzend auf manche basische Farbstoffe einwirken kann. Die Menge des aufgenommenen Farbstoffs schwankt bei demselben Substrat oft innerhalb erheblicher Grenzen und wird durch die Reinheit und Konstitution des Farbstoffs bedingt. Einzelne Tone nehmen z. B. von Auramin bis zu 15% vollkommen wasserunlöslich auf. Das Verfahren, *konz.* Farbstofflösungen auf Kollergängen mit dem Substrat zusammen zu vermahlen, ergibt meist unbefriedigende Resultate, weil die Anfärbung nicht gleichmäßig wird und vorwiegend nur helle Tönungen auf diese Weise erzielt werden können.

2. Zur Herstellung von Farblacken aus sauren Farbstoffen dient in erster Linie Chlorbarium, welches als der typische Lackbildner dieser Gruppe anzusehen ist; daneben sind Blei, Zink, Zinn, Antimon, Calcium in ihren löslichen Chloriden, Nitraten oder Sulfaten — wenn auch selten — verwendbar. In einzelnen Fällen, in denen es sich um die Ausfällung von Farbstoffen mit Hydroxylgruppen handelt, wird auch Bariumhydroxyd verwendet, weil keine vollkommene Umsetzung mit Chlorbarium zu erzielen sein würde. Als Substrate dienen die bekannten Stoffe einzeln oder in Mischungen, für feinere Qualitäten vorwiegend und, wenn lasierende Farblacke erzielt werden sollen, ausschließlich das reine Tonerdehydrat.

Gelbe Lacke werden besonders aus Chinolingelb, Naphtholgelb, Echtlichtgelb, Beizengelb, Papiergelb, Metanilgelb, Stilbengelb, Dianildirektgelb, Tartrazin, Alizaringelb, den Pyrazolonfarbstoffen u. a. m. gewonnen, die zum Teil von sehr guter Lichtbeständigkeit sind. Transparenten, sehr licht- und wasserbeständigen Lack auf reiner Tonerde von reinem Grünstich liefert das Normalgelb 3 GL, der für den Dreifarbendruck wichtig ist, sowie Kitonechtgelb 3 G, Saturngelb 3 G.

Orangefarbige Lacke liefern besonders die verschiedenen orangen Azofarbstoffe, z. B. Orange II, Mandarin, bei denen sich zur Erzielung lebhafter Tönungen oft die Anwendung von Tonerdenatron empfiehlt.

Rote Farblacke sind sehr zahlreich und werden besonders aus den sog. Ponceaux und Croceinen gewonnen, einer Gruppe von Azofarbstoffen, welche mit Chlorbarium glatte und vollkommene Ausfällungen ergeben.

Die verschiedenen Ausfällungsverfahren, welche hier angewendet werden, sind die folgenden: *a)* das Aluminiumsulfat-Bariumchlorid-Verfahren, bei dem die schwefelsaure Tonerde mit Soda und dann gleichzeitig mit dem Farbstoff das in der Mutterlauge gelöste Natriumsulfat mit Chlorbarium als Bariumsulfat ausgefällt wird. *b)* Beim Alaun-Chlorbarium-Verfahren tritt Alaun an die Stelle der schwefelsauren Tonerde; im übrigen bleibt der Hergang der gleiche. Dieses kostspieligere Verfahren gibt in vielen Fällen reinere, ausgiebigere und weichere Farblacke. *c)* Das Tonerdesulfat-Kalk-Verfahren ist unsicher und wenig beliebt. Nach ihm wird zur Zersetzung der schwefelsauren Tonerde frische reine Kalkmilch verwendet; es scheidet sich dann neben dem Tonerdehydrat Calciumsulfat aus, welches den Lack besonders locker und weich macht, sofern man nicht das ganze Sulfat mit Chlorbarium zu Bariumsulfat umsetzt. Oft wird auch mit einem Zusatz von Türkischrotöl zur Erzielung von Weichheit und Brillanz nachgeholfen.

Wenig geübte Verfahren sind: die Phosphorsäurefällung, welche auf der Bildung von phosphorsaurer Tonerde beruht, und die Bariumcarbonatfällung, bei welcher Soda auf Chlorbarium unter gleichzeitiger Fällung des Farbstoffes einwirkt.

Mehrere Azofarbstoffe werden, zum Zwecke der verschiedenen Nuancierung der Lacke, gemischt verarbeitet, und es hat sich dabei im allgemeinen herausgestellt, daß die Färbungen am leuchtendsten und intensivsten ausfallen, wenn die Farbstoffe gemeinsam gelöst und zugegeben werden. In manchen Fällen, wenn die zu verwendenden Farbstoffe in ihrem chemischen Charakter nicht übereinstimmen, ist allerdings eine gemeinsame Lösung ausgeschlossen, da beim Zusammengeben eine Abscheidung, Aussalzung des einen Farbstoffes durch den anderen stattfinden kann. In solchem Falle muß ausprobiert werden, in welcher Reihenfolge man die Farbstoffe zugeben muß, um die besten Resultate zu erhalten.

Als violette Lacke seien die aus Säureviolett und Echtsäureviolett, Alkaliviolett extra A angeführt; den Übergang zu blauen Lacken bilden die besonders lebhaft gefärbten Lacke aus Formylviolett S4B und Guineaviolett 4B. Die Auswahl an reinen blauen Lacken aus Teerfarbstoffen ist sehr umfangreich (Baumwollblau, Wasserblau, Lichtblau, Tiefblau, Alkaliblau, Brillantwollblau, Patentblau Brillant-Patentblau, Reinblau u. s. w.). Die Tönungen gehen vom hellsten Blau (Patentblau) bis zum tiefsten Indigoblau.

Für Grünlacke kommen vorwiegend das Säuregrün, Hansagrün, Lichtgrün, Neptungrün, Grün PLX, Patentgrün AGL und das Naphtholgrün in Betracht, deren Fällung besondere Aufmerksamkeit erfordert und von der Konzentration und Temperatur der Lösungen abhängig ist. Bei der Schwierigkeit, eine vollkommene Ausfällung zu erreichen, empfiehlt sich ein anhaltendes intensives Rühren ganz besonders. Die Lacke des Säuregrüns werden als Viridingrün bezeichnet.

Als Fällungsbeispiele für saure Teerfarbstoffe seien die folgenden angeführt: Für Anstrichfarben wählt man als Substrat Schwerspat, Ton, Kaolin, Lenzin, Zinkweiß, Lithopone u. s. w., für Buntpapier, Tapeten, bessere Dekorationsmalereien Tonerde-Blanc fixe, Blanc fixe und Tonerdehydrat, auch Mischungen aus diesen, ev. unter Zusatz von Kreide, Lenzin, Zinkweiß, Lithopone u. s. w.

Es werden beispielsweise 100 Tl. Substrat in reichlichen Mengen Wasser aufgeschlämmt, dazu eine Lösung von 1—5 Tl. Chinolingelb in 100 Tl. Wasser gegeben, gehörig gerührt und 2—10 Tl. Bariumchlorid in 10%iger Lösung unter starkem Rühren zugesetzt. Nachdem man sich von der vollkommenen Ausfällung durch Filtrieren einer Probe überzeugt hat, läßt man den Farbbrei absitzen und wäscht 2—3mal mit reinem Wasser nach. Sodann ist das Produkt für den Filtrier- und Trockenprozeß fertig. Vor dem ersten Auswaschen läßt man von dem aufgeschlämmten Farbbrei einen Tropfen auf ein Stück Fließpapier fallen; dieser muß einen scharfgeränderten Farbfleck ergeben, während sich die Mutterlauge völlig farblos in dem Papier ausbreiten soll. Statt Chinolingelb allein kann man ein Gemisch von diesem und z. B. Azogelb oder einem anderen sauren Farbstoff anwenden.

Wenn man Tonerdehydrat als Substrat in Verbindung mit Blanc fixe und dem Farbstoff in einer Operation fällen will, verfährt man folgendermaßen: Man löst 20 Tl. Aluminiumsulfat in 800 Tl. Wasser und gibt dazu eine 10%ige Lösung von 10 Tl. calcinierter Soda. Zu dem so entstandenen Gemisch von Tonerdehydrat und schwefelsaurem Natrium werden 5—10 Tl. Farbstofflösung (1:50 oder 1:100) gegeben und mit 35—50 Tl. Bariumchloridlösung (1:10) der Farbstoff und die Schwefelsäure gleichzeitig gefällt.

3. Die basischen Farbstoffe liefern eine zahlreiche Auswahl sehr lebhaft und intensiv wirkender Farblacke. Das typische Fällungsmittel der basischen Farbstoffe ist die Gallusgerbsäure, das Tannin, dessen Wirkung aber in vielen Fällen doch nicht ausreicht, um genügend feste Bindung des Farbstoffs zu erzielen. Man unterstützt diese dann durch einen Zusatz von Brechweinstein (Kaliumantimonyltartrat), wodurch sehr schwer lösliche Verbindungen der Farbstofftannate mit Antimon zustande kommen, denen auch eine erheblich brillantere Farbtönung eigen ist. Zur Lösung basischer Farbstoffe bedient man sich am besten des destillierten Wassers; steht solches nicht zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die Farbstoffe trocken mit etwa der 5fachen Menge Essigsäure von 8° *Bé* oder auch mit Glycerin und Alkohol anzuteigen, bevor man erwärmtes Wasser zugibt. Mit kohlensaurem Kalk und Magnesia ergeben diese Farbstoffe harzartige Ausscheidungen, welche nicht in Wasser löslich, also für die Verlackung unverwendbar sind.

Neuerdings sind unter den Namen Tamol und Katanol[1] zwei neue Fällungsmittel eingeführt worden, welche die Tanninfällung ersetzen, ohne wesentliche Unterschiede in den Färbungen und Lichtechtheit der Lackfällungen erkennen zu lassen. Voraussetzung für deren Anwendung ist das Vorhandensein von Tonerdehydrat.

Als einige der wichtigeren basischen Farbstoffe seien erwähnt:

Gelb: Auramin, Chrysoidin, Rhodulingelb, Flavonphosphin. — Rot: Safranin, Rhodamine, Neufuchsin, Fuchsin. — Violett: Methylviolette, Krystallviolette. — Blau: Viktoriablau, Viktoriareinblau, Methylenblau, Rhodulinblau, Rhodulinreinblau. — Grün: Diamantgrün, Brillantgrün, Reingrün. — Braun: Vesuvin, Bismarckbraun. — Schwarz: Corvolin.

---

[1] Vgl. H. Wagner, *Chem.-Ztg.* **1922**, 801; *Farben Ztg.* **1922/23**, 46, Körperfarben 303, sowie Bd. III, 773.

Die Fällung mit Tannin und Brechweinstein wird, wie bemerkt, am meisten geübt; sie bewirkt in manchen Fällen den für die graphische Industrie sehr wichtigen Effekt, daß die Fällung in Alkohol mehr oder minder unlöslich wird, also auf diesem Wege die Herstellung lackierbarer Farblacke möglich wird.

Neben dieser Fällungsweise sind aber noch einige andere Verfahren, wenn auch nur in selteneren Fällen, in Gebrauch. So fällt man violette und blaue basische Farbstoffe mit Seife oder Türkischrotöl, wobei eine Umsetzung der Farbbasen mit der Öl-, Stearin-, Palmitinsäure zu den entsprechenden Salzen vor sich geht, denen sehr lebhafte Tönung nachgerühmt wird. Die verwendete Seife darf kein freies Alkali enthalten — man nimmt meistens Marseiller Seife —, und etwa verwendete Öle müssen sehr leicht verseifbar sein. Die Seifenlösung bzw. Ölemulsion wird unter Rühren heiß zu der aufgeschlämmten Substrat-Farbstofflösung hinzugegeben, worauf bis zum Kochen erhitzt wird, um die Reaktion zu begünstigen.

Resinatlacke aus Harzseife und Auramin, Rhodamin, Fuchsin u. s. w. zeigen zwar sehr lebhafte Nuancen, werden aber doch nur verhältnismäßig selten erzeugt, da das Verfahren manche Nachteile mit sich bringt: die Lacke sind nicht alkoholbeständig, schäumen und bluten aus bei der Verarbeitung mit wässerigen Bindemitteln, und die mit ihnen hergestellten Buntpapiere und Tapeten lassen sich nicht glätten und auf Glanz satinieren.

Das Verfahren besteht darin, daß man Substrat mit Farbstoff in Wasser aufschlämmt und unter gutem Rühren bei Kochhitze eine Harzlösung zulaufen läßt. Hierbei entsteht bereits eine mehr oder minder beträchtliche Fällung, welche durch Zusatz von Zinksulfat oder Alaunlösung befördert wird und meist erst nach dem Erkalten vollständig ist. Um eine Abscheidung des Harzes zu vermeiden, ist genügend langes Erhitzen und dauerndes Rühren notwendig. Die Harzlösung wird hergestellt, indem man 25 *kg* calcinierte Soda mit 100 *kg* hellem Harz und 300 *l* Wasser in der Kochhitze verseift. Man kann auch 100 *kg* Harz mit 12 *kg* calcinierter Soda und 60 *l* 4-*n*-Natronlauge anwenden. Auch hier muß überschüssiges Alkali vermieden werden. Die Harzlösung wird zum Gebrauch entsprechend verdünnt.

Besonders feurige, wasserbeständige und in einzelnen Fällen auch lichtechte Lacke sollen durch die Fällung mit Casein oder Albumin erhalten werden, die übrigens auch für saure Farbstoffe anwendbar ist, aber bisher für die Technik noch nicht eingehender geprüft und durchgearbeitet worden ist. Wenn man Farbstoff, Substrat und entweder Casein als kalte alkalische oder Albumin als wässerige Lösung zusammen innig verrührt und das Gemisch auf 86—90° allmählich erwärmt, so wird der Farbstoff durch Koagulieren des Fällungsmittels auf dem Substrat niedergeschlagen. Nach C. O. WEBER wird der Fällungsvorgang mit Eieralbumin durch Zusatz von sehr wenig Essigsäure wesentlich befördert. Caseinlösung wird 10%ig und möglichst neutral angewendet und ihr Fällungsvermögen durch Zusatz von etwas Zinntetrachlorid oder -acetat, auch Aluminiumchlorid, unterstützt. Rhodamine und Eosine werden auf diese Weise als giftfreie Lacke ausgefällt.

Zur Verlackung von Methylviolett auf Tonerde bedient man sich zuweilen des Natriumphosphats, Arseniks oder Wasserglases; doch haben diese Verfahren keine irgendwie erhebliche technische Bedeutung.

Nach den *D. R. P.* 286467, 289878, 403002 dienen auch Phosphormetawolframsäure und analoge komplexe Säuren — Silicowolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Antimonwolframsäure — als Fällungsmittel für basische und solche saure Farbstoffe, welche neben Sulfogruppen auch Aminogruppen enthalten. Man erhält Lacke von großer Schönheit und hervorragender Lichtechtheit. Die gesteigerte Widerstandsfähigkeit dieser Farblacke wird auf die so vollständig wie möglich durchgeführte Absättigung aller Valenzen innerhalb des Farbmoleküls zurückgeführt. Die ersten Vertreter dieser Gruppe sind die Fanalfarben der *I. G.*

4. Die Farbstoffe, welche mit Bleisalzen gefällt werden, gehören der Resorcinfarbstoffgruppe an und sind nicht sehr zahlreich, nehmen aber infolge der prächtig gefärbten Produkte, die sie liefern, eine wichtige Stellung ein.

Zu den Resorcinfarbstoffen gehören die Eosine, Erythrosine, Phloxine und Rose bengale; in der angegebenen Reihenfolge geben sie gelbstichige und blau-

stichige Farblacke, deren vollkommene Ausfällung mit Bleizucker- oder Bleinitratlösung erzielt wird. Diese einfachste Ausfällung geschieht vollständig in der Kälte, nach Mischung des Farbstoffs mit dem Substrat.

Aus Eosinen werden besonders auch die Zinnoberimitationen (Vermillonettes) hergestellt; zu ihrer Gewinnung werden Mennige, Bleisulfat, Schwerspat und, um das *spez. Gew.* herabzumindern, auch Tonerdehydrat als Zusatz, als Substrate verwendet. Die für die graphischen Gewerbe besonders wichtigen Geraniumlacke haben Tonerdehydrat und Blanc fixe, meist in Mischung, als Basis; für die Tapeten- und Buntpapierfabrikation dienen Stärke, Schwerspat, Tonerde-Blanc-fixe, Blanc fixe, Kaolin, Ton als Basis. Um ölfeste Geraniumlacke zu erhalten, stellt man auch gemischte Lacke in der Weise her, daß man auf dem Substrat zunächst saure Farbstoffe — Orange, Ponceau und sonstige Azofarbstoffe — in der üblichen Weise mit Chlorbarium niederschlägt, dann die Lösung der Resorcinfarbstoffe hinzugibt und mit Bleisalzen fixiert. Man erhält auf diese Weise sehr tief gefärbte, ausgiebige Produkte von sehr vielseitiger Tönung. Ist die angewendete Menge der Eosinfarbstoffe zu reichlich, so kann es vorkommen, daß durch die bei der Umsetzung aus den Bleisalzen freiwerdende Essig- oder Salpetersäure Eosinsäure abgeschieden wird, wodurch ein mehr oder weniger starkes Bronzieren der Farblacke hervorgerufen wird, was nicht immer erwünscht ist. Man beugt dem vor, indem man zur Bindung der freigewordenen Essig- oder Salpetersäure sehr wenig Alkalilauge hinzufügt. Wünscht man aber stark bronzierende rote Lacke zu erzielen, so bedient man sich der freien Eosinsäure. Diese wird in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Alkali gelöst, durch Schwefelsäure wieder abgeschieden und durch Kochen mit Bleizuckerlösung in Bleieosinat übergeführt. Spritechte, also lackierbare Geraniumlacke erzielt man durch Fällung mit Tonerdenatron, indem man Tonerdehydratpaste mit der Farbstofflösung mischt und dann Bleinitrat und Tonerdenatron zugibt, wodurch man eine sehr vollständige Fällung erzielt.

Die Lichtbeständigkeit und Lackierbarkeit der Lacke dieser Farbstoffe ist im allgemeinen nur sehr gering. Man kann deshalb diese außerordentlich brillanten Farblacke nur in beschränktem Umfange da anwenden, wo die erwähnten Eigenschaften nicht in Betracht kommen oder doch eine schonende Behandlung möglich ist oder endlich eine lange Lebensdauer überhaupt nicht in Frage kommt. In neuerer Zeit hat man gelernt, aus den schon behandelten Pigmentfarbstoffen (Litholrot, Lackrot, Anthosinen u. s. w.) durch vervollkommnete Fällungsmethoden Produkte zu gewinnen, die den echten Eosinlacken sehr nahe kommen und sie an Leuchtkraft und Tiefe fast erreichen. Zum Teil treten auch Krapplacke in entsprechender Vervollkommnung als Ersatz auf; alle diese Ersatzgeraniumlacke sind von vorzüglicher Beständigkeit.

5. Als Beizenfarbstoff kommt in erster Linie das Alizarinrot in Betracht; neben ihm sind Alizarinorange, Alizaringranat und -bordeaux, Alizarinbraun, Alizarinblau, Säurealizarinblau, Cörulein und Gallein von nebensächlicher Bedeutung. Alle diese Farbstoffe ergeben als Farblacke Produkte, welche ganz besonders wegen ihrer hohen Lichtbeständigkeit von hervorragender Bedeutung sind. Der rote Alizarin- (künstliche Krapp-) Lack stellte lange Zeit den lichtechtesten organischen Farblack dar; heute wird er allerdings durch einzelne Pigmentfarbstofflacke übertroffen.

Die Fällungsverfahren differieren in mancher Beziehung bei den verschiedenen Farbstoffen; prinzipiell beruhen sie auf der Umsetzung des in alkalischer Lösung vorhandenen Farbstoffs in das unlösliche Aluminiumsalz. Da das in diesem Falle als Substrat dienende Tonerdehydrat vollkommen eisenfrei sein muß — um eine Braunfärbung des Farblacks zu vermeiden —, so wendet man zu seiner Herstellung Alaun an. Daneben werden noch Türkischrotöl, Natriumphosphat, Calciumsalze u. a. (Avivierungsmittel) verwendet, um den fertigen Lacken eine besondere Lebhaftigkeit und mechanische Weiche zu erteilen. Man hat feststellen können, daß diese Zusätze

zur Erzielung des erwähnten Zweckes notwendig sind, daß sie in die Lackverbindung übergehen und daß ohne ihre Gegenwart weniger befriedigende Resultate erzielt werden. In welcher Weise sie wirken und wie sie im Farblack gebunden sind, ist dagegen bisher nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. Nach Art der Türkischrotfärberei unterwirft man manche künstliche Krapplacke bei der Fabrikation einem hohen Druck im Autoklaven, was wiederum ein Mittel zur Erhöhung der Leuchtkraft des Lackes darstellt. Druck, Konzentration, Temperatur und Dauer des Verlackungsvorganges sind von erheblichem Einfluß auf das Ergebnis; es sind jedoch auch Verfahren bekannt, welche ohne Druck arbeiten.

Die Fällungsoperation beginnt damit, daß man das Alizarin im Wasser anteigt, in eine Lösung von calcinierter Soda einträgt und unter Umrühren auf 50° erwärmt. Zu dieser Lösung gibt man ein Gemenge von Natriumphosphatlösung und Türkischrotöl und läßt das Ganze dann in ein Lösungsgemisch von Alaun und Calciumacetat langsam einlaufen. Die letztere Vereinigung wird in einem Autoklaven vorgenommen, in dem das Gemenge allmählich zum langsamen Sieden erhitzt und etwa 1^h lang bei dieser Temperatur erhalten wird. Dann schließt man den Autoklaven und erhitzt nach etwa 3^h weiter unter einem Druck von 4—6 *Atm.* Wenn man ohne Druck arbeitet, so muß das Rühren und Erhitzen viel länger, $24—48^h$ lang, durchgeführt werden. Man kann auch den Lack zunächst im Bottich fertig ausfällen, dann von der Mutterlauge trennen und den nicht ausgewaschenen Farbbrei im Autoklaven weiter behandeln. Bei diesem Verfahren wird also das Substrat gleichzeitig mit dem Farbstoff niedergeschlagen; man muß dabei natürlich beachten, daß die Menge des auszufällenden Tonerdehydrats diejenige bei weitem überschreiten muß, welche zur Bindung der Farbsäure notwendig ist.

Bei der praktischen Ausführung empfiehlt es sich, mit möglichst verdünnten Lösungen zu arbeiten; ein Ansatz würde etwa in folgender Weise auszuführen sein: In 200 *l* Natriumcarbonatlösung (1 : 20) werden 350 *l* Alizarinlösung (1 : 20) gegeben und gehörig verrührt, dann 750 *l* Natriumphosphatlösung (1 : 20) und sodann 100 *l* Türkischrotöl (50% ; 1 : 10) zugegeben und wieder längere Zeit gründlich verrührt. Nach einiger Zeit läßt man dann weiter 250 *l* Alaunlösung (1 : 20) in dünnem Strahl langsam zulaufen und sorgt dafür, daß die Kohlensäureentwicklung nicht zu stürmisch wird, um ein Überschäumen des Bottichs zu vermeiden. Wenn nach längerem Rühren alle Kohlensäure entwichen ist, werden noch 25 *l* Kalkwasser (1 : 30) hinzugefügt und nun längere Zeit, $10—12^h$, wenn möglich ununterbrochen, gerührt. Erst dann findet eine allmähliche Erhitzung des Bottichinhalts statt, die so zu leiten ist, daß erst nach $4—5^h$ die Temperatur des wallenden Siedens erreicht wird, das während $2—3^h$ beibehalten werden muß. Nach Abstellen des Dampfes wird noch einige Stunden gerührt und dann der Lack zum Absitzen der Ruhe überlassen.

Wenn unter Anwendung von Druck Alizarinlacke dargestellt werden sollen, so ist der Verlauf der Operation etwas einfacher und schneller. Man teigt 10 *kg* 20%iges Alizarin in 25 *l* Wasser an und gibt den Teig unter Umrühren langsam in eine Lösung von 1,8 *kg* calcinierter Soda in 18 *l* Wasser. Die Mischung wird etwa 1^h lang auf 50° erwärmt und dann kalt eine Lösung von 8,75 *kg* Natriumphosphat in 87 *l* Wasser und 4 *kg* 50%iges Türkischrotöl zugemischt. Das Ganze wird aufs innigste verrührt. Man stellt ferner eine zweite Lösung her, indem man 5,3 *kg* Aluminiumsulfat in 50 *l* Wasser und 2,5 *kg* Calciumacetat in 25 *l* Wasser löst und beide Flüssigkeiten zusammengibt. Unter kräftigem Rühren wird nun die erste Lösung zu der letzteren gegeben, zunächst 1^h ohne Druck und sodann etwa $2—3^h$ bei 5 *Atm.* Druck erhitzt.

Auch den nach dem ersten Verfahren dargestellten Alizarinlack kann man nachträglich unter Druck erhitzen, indem man ihn nach Fertigstellung möglichst von der Mutterlauge trennt und ohne Auswaschen, wie geschildert, in dem Autoklaven behandelt; die Zeit des Rührens und Kochens kann dann erheblich abgekürzt werden.

Die Fällungsweise der übrigen angeführten Farbstoffe weicht zuweilen in unwesentlichen Einzelheiten ab. Wie das Tonerdehydrat, so müssen in allen Fällen auch die sonstigen Materialien sowie die Apparate und Gerätschaften, welche bei Herstellung dieser Farblacke zur Verwendung kommen, vollkommen eisenfrei sein, um eine Trübung des Farbtons zu vermeiden. Von Wichtigkeit für die Erzielung gleichmäßiger und feuriger Färbung ist vorsichtiges, nicht zu schnelles Trocknen der fertigen Farblacke bei niedriger Temperatur.

6. Über Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften der **Kuppelungs- (Eis-) Farben** s. Bd. **II**, 46. An dieser Stelle kann nur kurz darauf hingewiesen werden, daß auch die Farblackfabrikation von der in der Textilfärberei angewen-

deten Methode, gewisse Azofarben direkt auf der Faser (in unserem Falle also auf dem Substrat) zu erzeugen, für ihre Zwecke Gebrauch macht.

Die Herstellung dieser Farblacke zerfällt auch hier in 3 Verrichtungen: 1. Herstellung der alkalischen β-Naphthollösung, 2. Diazotierung der Aminoverbindung und 3. Kuppelung beider Lösungen. Das indifferente Substrat wird hierbei meistens mit der Naphthollösung gemischt.

Ein mit reinen Materialien auszuführender Ansatz, der nach molekularen Verhältnissen berechnet ist, würde aus folgenden Mengen zusammenzusetzen sein: Die Naphtholmischung aus:

2,5 *kg* β-Naphthol in 10 *l* Wasser, 0,7 *kg* $NaOH$ in 5 *l* Wasser, 2,5 *kg* Na_2CO_3 in 25 *l* Wasser.

Dieser Lösung wird das Substrat, z. B. 200 *kg* Blanc fixe, in Wasser aufgeschlämmt, zugemischt. Die Diazolösung erhält man aus:

2,4 *kg* p-Nitranilin in 2 *l* Wasser	250 *l* Wasser
1,22 „ $NaNO_2$ „ 5 „ „	6 *kg* HCl von 1,2 *spez. Gew.*

Die Diazolösung läßt man langsam unter Rühren und guter Kühlung in die Naphthollösung einlaufen. Nach obiger Vorschrift erhält man einen gelbstichigen Lack; bei Verwendung von Naphthol R und Zusatz von Türkischrotöl fällt der Lack blaustichig aus. Die Farbstoffabriken geben für ihre besonderen Produkte dieser Farbstoffgattung eigene Fabrikationsvorschriften heraus, an die man sich genau halten kann; die gegebene Vorschrift soll nur als Beispiel gelten.

Die früher unumgänglich notwendige Eiskühlung während der Diazotierung, welche diese Reaktion während des Sommers ganz besonders erschwerte, ist durch die Einführung des Azophorrots PN und das im folgenden beschriebene Verfahren entbehrlich geworden und damit die Ausführung dieses Verlackungsverfahrens umsomehr in Aufnahme gekommen, als die nach ihm erhaltenen Färbungen, welche sich von Gelb durch Rot und Blau bis nach Schwarz erstrecken können — nur Grün fehlt —, sich durch besondere Widerstandsfähigkeit und im Rot auch durch hervorragende Leuchtkraft auszeichnen.

Nach dem Verfahren werden 13,8 *kg* p-Nitranilin mit 10 *l* kaltem Wasser und 7,5 *kg* Natriumnitrit mit einem Holzrührer zu einem gleichmäßigen Brei angeteigt, was sehr sorgfältig geschehen muß, da nicht angenetzte Teile sich der Diazotierung entziehen. Man fügt 50 *l* kaltes Wasser hinzu und siebt in das Diazotiergefäß ein. In das mit 250 *l* kaltem Wasser verdünnte Gemisch werden dann schnell und auf einmal unter starkem Rühren 40 *kg* Salzsäure von 20° *Bé* zugegeben und $^1/_4{}^h$ weiter gerührt. Die Diazolösung ist dann, selbst wenn sie eine geringe Trübung zeigt, gebrauchsfertig. Die Naphthollösung wird aus 15 *kg* β-Naphthol, 13 *kg* Natronlauge von 40° *Bé* in 50 *l* kochendem Wasser hergestellt, dem weitere 100 *kg* Wasser und 10 *kg* calcinierte Soda, in 100 *l* Wasser gelöst, hinzugefügt werden; auch das Substrat wird in diese Lösung eingerührt. Sodann werden beide Lösungen vereinigt. Diazotierbare Basen sind: Litholechtscharlachbase RN, p-Nitranilin L, Nitrosaminrot Teig, m-Nitranilin R, Chloranisidin P.

Die Tönungen außer Rot und Gelb sind bisher für die Zwecke der Farblackfabrikation weniger ausgebeutet. Diese Farblacke, deren Echtheit vereinzelt nicht nur den bisher als lichtechtest geltenden roten Alizarinlack, sondern auch manche anorganischen Farben (Zinnober, Chromgelb) übertrifft, finden für mancherlei Zwecke in Kunst und Gewerbe, besonders auch in den graphischen Techniken vielfache Verwendung.

Die in Wasser schwer löslichen Teerfarbstoffe bezeichnet man als Pigmentfarbstoffe; fast alle Farbtönungen sind bei ihnen vertreten in mehr oder minder reinen und vor allen Dingen hervorragend lichtbeständigen Färbungen. Sie bedürfen, da sie eigentlich schon die Eigenschaften einer Körperfarbe besitzen und als solche für bestimmte Zwecke auch verwendet werden, keiner Fällung und werden mit dem Substrat durch Schlämmen und Kollern gemischt, ähnlich wie dies auch bei den Litholrotsorten (saure Farbstoffe) der Fall ist. Als Pigmentfarbstoffe sind zu nennen: Litholechtorange, Hansagelb, Litholechtscharlach, Pigmentgrün, Indigo, Brillantindigo, Indanthrene u. s. w.

Diese Farbstoffe, welche als Teig mit wechselndem Trockengehalt, zum Teil auch in Pulver oder in Stücken geliefert werden, verarbeitet man rein mechanisch mit den Substraten. In Wasser aufgeschlämmt, werden sie, meist unter Zusatz von Chlorbarium oder Chlorcalcium, durch ein Sieb zu den Substraten gegeben und mit ihnen in Kollergängen, Naßmühlen oder Trichtermühlen zusammen innig verarbeitet. Es ist jedoch meist nicht möglich, auf diese Weise die volle Ausgiebigkeit und

reine Färbung zu erreichen; diese Eigenschaften lassen sich vielmehr erst durch den Kochprozeß vollständig entwickeln oder durch eine sehr gründliche Durchmahlung des getrockneten Farblacks auf dem Kollergang.

Einen Fortschritt bedeutet das im *D. R. P.* 175630 (*BASF*) beschriebene Verfahren, nach welchem man die Lackbildung nicht in wässeriger Suspension, sondern durch Zusammenmahlen der Komponenten und ev. des Substrats in mahltrockener Form vornimmt.

Es werden z. B. 100 *kg* Schwerspat mit 5 *kg* Litholrot R vermengt und während des Mahlens auf dem Kollergang mit der Lösung von 2,6 *kg* Bariumchlorid in 7 *l* Wasser bespritzt. Nach 2stündigem Mahlen ist der Barytlack fertig gebildet.

Abweichend von dem geschilderten Verfahren werden Brillantlackrot R, Permanentrot und Litholrubin mit Wasser und 10% Türkischrotöl angeteigt und zu diesem Teig die indifferenten Substrate (Schwerspat, Blanc fixe, Kalkspat, Lenzin u. s. w.) gegeben. Nach gründlichem Umrühren setzt man als Fällungsmittel Chlorcalcium, essigsaures Calcium oder Schlämmkreide hinzu und kocht $1/2^h$ mit direktem Dampf. Tonerdehaltige Substrate werden erst nach dem Kochen und Wiedererkalten zugegeben. Die so gewonnenen Lacke haben ganz besonders feurige und intensive Tönungen, welche sofort auftreten und nicht erst durch mechanische Behandlung hervorgerufen werden müssen. An sich lösliche Farbstoffe, welche aber schon in unlösliche Form übergeführt im Handel erscheinen und daher die Eigenschaften von Pigmentfarbstoffen zeigen (sog. Toner), sind unter anderm: Reflexblau B und G, Litholrot 3 BN, Litholrubin BK, GK.

Gut lichtechte und lebhaft gefärbte Grünlacke erhält man durch Behandeln von Echtgrünsalz G und Diamantgrün in Gegenwart von Substrat mit Eisensalzen.

Mischlacke. Bei den bisher besprochenen Farblacken war im allgemeinen Voraussetzung, daß immer nur ein Farbstoff zur Fällung gelangt; bei Besprechung der Geraniumlacke war aber bereits darauf hingewiesen worden, daß auch mehrere Farbstoffe zur Erzielung eines Farblacks gemeinsam gefällt werden können. Derartige Mischlacke lassen sich nun erzielen, indem mehrere Farbstoffe, welche in ihrer chemischen Natur einander verwandt, in ihrem Farbton aber abweichend sind, gleichzeitig oder nacheinander auf demselben Substrat niedergeschlagen werden, oder indem chemisch und in der Nuance voneinander abweichende Farbstoffe nacheinander zur Fällung gelangen. Man kann die ersteren als einfache, die letzteren als gebrochene Mischlacke bezeichnen, und die Kombinationen, welche sich auf diesem Wege ergeben, sind so zahlreich und vielseitig, daß es ausgeschlossen ist, an dieser Stelle näher darauf einzugehen.

Unter den einfachen Mischlacken sind zu erwähnen: Rotlacke, welche aus verschiedenen Ponceau- und Orangefarbstoffen gewonnen werden, Geraniumlacke aus verschiedenen Eosinen, Phloxinen, Rose bengale, Magentalacke aus Rhodaminen Fuchsinen, Violetten, gelbe Lacke aus verschiedenen gelben, orangen und roten Säurefarbstoffen. Bei diesen Produkten ändert sich die chemische Natur des Lackes verglichen mit der des aus den einzelnen Farbstoffen erzielten, kaum. Im allgemeinen wird man die Farbstoffe in gemeinsamer Lösung dem Substrat zugeben und zur Fällung bringen und dabei besonders lebhafte und tiefe Tönungen erhalten.

Umständlicher erweist sich die Darstellung der gebrochenen Mischlacke, bei denen die Unterschiede in der chemischen Natur der Farbstoffe im allgemeinen getrennte Fällungen erfordern und ein besonders sorgfältiges Arbeiten notwendig ist, um in allen Fällen sicher eine gleichmäßige Tönung des Mischlacks zu erzielen. Nicht nur der chemische Charakter des neu entstandenen Farblacks, auch die Farbtönung weicht mehr oder minder stark von der des Ursprungsmaterials ab. Die wichtigsten gebrochenen Mischlacke sind unter anderem: die Marronlacke, welche aus Ponceaufarbstoffen, Fuchsin und Methylviolett zusammengesetzt werden, Oliven-, Moos-, Bronze- und Resedagrün aus gelben, grünen, blauen und violetten Farb-

stoffen, Lederlacke aus Ponceaux, Brillantgrün und Diamantschwarz oder gelben und blauen Farbstoffen. Für manche gebrochenen Mischlacke bedient man sich auch der Farblacke aus Pflanzenfarbstoffen (Flavin, Quercitron, Kreuzbeeren), auf die dann Teerfarbstoffe gefällt werden.

Bei Herstellung der gebrochenen Mischlacke wird gelegentlich auch von der Eigenschaft chemisch verschieden charakterisierter Farbstoffe Gebrauch gemacht, sich gegenseitig auszufällen. Die basischen Farbstoffe bilden mit sauren Farbstoffen unlösliche Verbindungen; doch kommen solche Fällungen meistens unvollkommen zustande und bringen auch keine besonders widerstandsfähigen Farbprodukte hervor. Die wichtigsten dieser Fällungen sind die der Eosine mit Fuchsin und Rhodamin, der Azoorange und Ponceaux mit Fuchsin, Brillantgrün, Methylviolett, gelber Säurefarbstoffe mit Methylenblau und Methylenviolett.

Auch in der technischen Herstellung dieser Mischlacke hat sich eine gewisse Praxis herausgebildet, und vereinzelte Tönungen sind das Fabrikationsgeheimnis der betreffenden Fabriken.

Farbstoffe für Lackzwecke. Die von den einzelnen Werken der *I. G.* früher unter verschiedenen Bezeichnungen, aber in gleicher Zusammensetzung hergestellten Farbstoffe für Lackzwecke wurden von der *I. G.* unter nachstehender einheitlicher Bezeichnung zusammengefaßt.

Hansagelb und ähnliche Pigmente: Hansagelb 10 G, 5 G, G, GA, GGR, GR, R, 3 R., Litholechtgelb GG extra, RN.

Litholechtorange, Litholechtscharlach und ähnliche Pigmente: Litholechtorange RN, Permanentrot R, Litholechtscharlach RN, B, Hansarot B.

Permanentrot und verwandte Pigmente: Permanentrot FR, FRR, F4R, F4RH, Permanentrubin FBH, Permanentbordeaux FRR, F3R, Permanentviolett FR, Permanentbraun FG.

Litholrot, Lackrot, verwandte Farbstoffe und Pigmente: Litholrot R, GG, 3 G, 3 BN, Lackrot C, P, Pigmentlackrot LC.

Litholrubin, ähnliche Farbstoffe und Pigmente: Litholrubin BN, BK, CK, Permanentrot B, BB, F6R, F5R, Lackbordeaux BN.

Heliorot und ähnliche Pigmente: Heliorot RMT, BL, Heliobordeaux BL.

Autolrot und verwandte Pigmente: Autolrot BL, Pigmentrot B, Paratoner B, Autolrot RLP.

Küpenfarbstoffe: Helioechtgelb 6 GL, Eglantin BBP, Helioechtrosa RL, Indanthrenblau GGSL, Brillantindigo 4 G.

Reflexblaufarbstoffe: Reflexblau B, TK.

Pigmentgrün und verwandte Farbstoffe: Pigmentgrün B, 3 B, Hansagrün GS.

Fanalfarbstoffe: Fanalgelb, Fanalrot, Fanalrosa, Fanalblau, Fanalviolett, Fanalbronzemarken, Fanal-L-Marken.

Eosinsäurefarbstoffe: Eosinsäure L neu (Bromfluorescein A extra).

Saure Farbstoffe: Anthosin B, 3 B, 5 B, Lackponceaumarken, Pigmentscharlach 3 B, Brillantcrocein 3 B, gelblich; Baumwollscharlach; Echtlichtgelb 3 G, KT extra *konz.*; Beizengelb RL; Metanilgelb *konz.*; Stilbengelb RX; Dianildirektgelb S; Tartrazin V, GGX; Orange II, II RN; Mandarin GX; Echtsäureviolett A 2 R, BGB; Säureviolett 3 R, 4 RNOO, 4 BC *konz.*; Alkaliblau HHRR extra *konz.*, 4 C, HE extra *konz.* S; Brillantwollblau FFR extra; Reinblau *konz.*; Wasserblau 3 R; Patentblau A, AE extra *konz.*; Lichtblau extra; Naphtholgrün B extra, 3 BX *konz.*; Brillantsäuregrün 6 B; Lichtgrün extra SF, gelblich XX; Neptungrün SBX; Patentgrün AGL.

Basische Farbstoffe: Auramin O, *konz.*; Chrysoidin G extra, A, RL; Rhodulingelb 6 G; Flavophosphin R *konz.*; Safranin FFR extra; T extra *konz.*; Rhodamin B extra, G extra, 6 GDN extra; Neufuchsin O; Diamantfuchsin; Methylviolett 2 B extra hochkonzentriert, BBIA; Krystallviolett extra pulv.; Viktoriablau B hochkonzentriert, R, 4 R; Viktoriareinblau BO; Thioninblau GO; Methylenblau BB *konz.*, BG, 3 G; Rhodulinblau 6 G; Diamantgrün BXX krystallisiert, GX; Brillantgrün krystallisiert; Reingrün LB; Vesuvin TD, BLX; Bismarckbraun FR extra; Corvulinschwarz BT *konz.*

Alizarinfarbstoffe und saure Alizarinfarbstoffe: Alizarinrot- und Alizarinbordeauxmarken, Alizarincyclamin R, Helioechtrubin 4 BL, Helioechtviolett AL, Helioechtblau BL.

Die *Ciba* bringt für Lackzwecke folgende Farbstoffe in den Handel. Cibagelb G; Cibanongelb 3 G, GN, G; Cibanonorange R; Cibanongoldorange 2 G, G, 3 R, 6 R; Cibabraun G, 2 R; Cibarosa BG, B; Cibascharlach G; Cibarot R, 3 B; Cibanonrot 4 B; Cibanonbordeaux B; Cibaviolett 2 R, B, 2 R; Cibanonblau GCD, RS, 2 B, 2 A, 3 G. Alle diese Farbstoffe auf Tonerdehydrat ergeben Lasurfarben. Weitere Produkte sind: Chinolingelb; Kitonechtgelb 3 G, R; Lackbraun; Ponceau S; Benzylbordeaux B; Kitonblau A; Benzylgrün B; Diamantfuchsin; Brillantfirnblau; Solidgrün; Neusolidgrün 3 B; Patentphosphin G, R u. s. w.

Geigy stellt als Sondermarken her: Erioflavin 3 G supra; Eriochromgelb 2 G, GS; Polargelb 5 G *konz.*; Sonnengelb 3 G; Eriochromphosphin RR; Eriochromrot PE; Erioechtcyanin S *konz.*; Gallaminblau 4fach Teig; Erioechtcyaningrün G; Ferrodruckgrün u. s. w.

Von den Produkten von *Sandoz* seien genannt: Tannoflavin T; Sabaphosphin 2 R; Sandozurin R, G, 3 G; Viktoriablau B; Malachitgrün krystallisiert; Xylenlichtgelb R; Parasulfonbraun G u. s. w.

In diesen unvollständigen Listen sind nur eine Anzahl Sondersorten als Beispiele angeführt.

Eigenschaften der Farblacke. Bei Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften der Farblacke ist zu bemerken, daß deren bei weitem größere Zahl gegen die Einflüsse von Licht, Luft und Atmosphärilien wenig widerstandsfähig ist. Insbesondere hat die mangelhafte Lichtbeständigkeit, die ganz besonders den leuchtendsten und brillantesten Farblacken (Geraniumlack aus Eosin, Violettlack aus Methylviolett u. s. w.) eigen ist, ihre technische Verwertung anfänglich stark beeinträchtigt. Am empfindlichsten sind die als Wasserfarben verarbeiteten Farblacke; in Form von Ölfarben sind sie etwas beständiger. Etwas widerstandsfähiger wird ein Ölfarbenanstrich durch einen Lacküberzug. Bei manchen Produkten wird die Widerstandsfähigkeit auch durch chemische Wirkung von Substrat auf Farbstoff beeinflußt. Beim Aufhellen der Farblacke durch Mischen mit weißen Farben oder reichlichen Zusatz von Bindemitteln wird die Lichtbeständigkeit noch weiter herabgesetzt. Zinkweiß und Titanweiß beeinträchtigen die Haltbarkeit in besonderem Maße.

Schwer ausfällbare Farbstoffe geben Lacke, welche in warmem Wasser Farbstoff abgeben und auch, frisch gefällt, beim Auswaschen im Bottich die Mutterlauge färben (ausbluten). Man wirkt dem entgegen, indem man dem neuen Waschwasser jedesmal wieder etwas von dem Fixierungsmittel zusetzt. Ein solches Ausbluten kann seine Ursache auch in einem falschen Verhältnis von Farbstoff zu Substrat und in den Konzentrationen des Ansatzes, endlich in der Temperatur, bei der gearbeitet wird, haben.

Die Deckfähigkeit eines Farblacks ist von der Art des Substrats abhängig, die Färbekraft und Ausgiebigkeit von dieser und von der Art und Menge des Farbstoffs; als ausgiebigste Farbstoffe erweisen sich im allgemeinen die basischen. Vergleichende Versuche über die Ausgiebigkeit der fertigen Farblacke stellt man in der Weise an, daß man eine bestimmte Menge trockenen Farbpulvers mit einer ebenfalls bestimmten Menge angeriebenen Bleiweißes verreibt. Die ausgiebigere Farbe wird das Bleiweiß intensiver färben. Ein bestimmter Prozentsatz Farbstoff läßt sich als Gehalt eines Farblacks allgemein natürlich nicht festsetzen. Farbstoff und Substrat erfordern beide, daß bei Herstellung eines neuen Lackes in dieser Richtung das günstigste Verhältnis ausprobiert werde. Übersättigung mit Farbstoff hat zur Folge, daß der Lack hart und hornartig ausfällt und sich schwer verreiben läßt; die Aufstriche und Abdrücke eines solchen Lackes sind mißfarbig und erscheinen schmutzig bis schwarz im Ton. Gegen die lösende Wirkung von Wasser, Öl und Alkohol sollen die Farblacke möglichst widerstandsfähig sein; die Natur der Farbstoffe bewirkt, daß dies nicht immer zu erreichen ist, wodurch die Verwendbarkeit für manche Zwecke beeinträchtigt wird.

Farblacke, welche mit Blei, Zink, Arsen, Antimon, Kupfer angefertigt sind, gelten im Sinne des Gesetzes als giftig und dürfen für bestimmte Zwecke (Tapeten, Einwickelpapier, für Nahrungs- und Genußmittel, Spielwaren) nicht verwendet werden. Unter den Pflanzenfarbstoffen ist Gummigutti giftig. Für Spielwaren wendet man als unschädlich besonders gern die Caseinlacke an. Die Form, in welcher die Farblacke in den Handel kommen, paßt sich dem Verwendungszweck an. Für Buntpapier- und Tapetenfabrikation liefert man sie in wässerigem Teig von bestimmtem Trockengehalt, für gewerbliche Malerei in Stücken und Brocken, für die graphischen Gewerbe und für die moderne Spritztechnik sowie für den Glasdruck, Öldrucktapeten, Linoleum, Linkrusta, Siegellack, Kunstmalerei, Pastellstifte meist in Pulver. Einzelne Sorten und Spezialitäten mancher Fabriken werden auch in bestimmten Formen, wie runden Plättchen, Hütchen, Sternen, Rippen u. s. w., geliefert und charakterisieren sich durch eben diese Formen als Fabrikate bestimmter Firmen.

In der praktischen, technischen und künstlerischen Verwendung werden die Farblacke mit wässerigen oder mit fetten (öligen, harzigen) Bindemitteln und auch mit sog. Temperamischungen (wässerige Emulsionen verschiedenster Zusammensetzung) verarbeitet. Sie sollen den Einwirkungen dieser Bindemittel gegenüber durchaus beständig sein.

In trockenem Zustande müssen die Farblacke leicht und weich zerreiblich sein und einen glatten Bruch haben. Mit Ölfirnissen dürfen sie keine gummiartige, zähe, sondern eine glatte, fließende Verreibung liefern.

Die Untersuchung von Farblacken ist nicht immer ganz einfach, soweit es sich um die Bestimmung der Farbstoffe handelt; besonders dann nicht, wenn mehrere Farbstoffe zusammen verarbeitet wurden. Die Bestimmung der Substrate geschieht nach dem üblichen analytischen Gang in dem Glührückstand oder in dem Säurezersetzungsprodukt. Angeriebene Farben müssen vorher von dem Bindemittel befreit werden, was bei Wasserfarben keine Schwierigkeiten hat, bei Ölfarben aber in manchen Fällen, z. B. bei bleihaltigen Farben, nur sehr schwer und unvollkommen gelingt. Ölfarben extrahiert man am besten mit Petroläther (s. auch TÄUBER, *Farben Ztg.* **1909/10**, 1330, 1382).

Literatur: ZERR und RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. 4. Aufl., Berlin 1929. — GENTELE, Lehrbuch der Farbenfabrikation. Bearbeitet von BUNTROCK. 2. Aufl., Braunschweig 1913. — FR. H. JENNISON, Die Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen. Aus dem Englischen übersetzt von RÜBENCAMP. Dresden 1901. — ZERR, Bestimmung von Teerfarbstoffen in Farblacken. Dresden 1907. — STAEBLE, Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie. Berlin 1910. — A. EIBNER, *Chem.-Ztg.* **1907**, 1252, 1293. — W. OSTWALD, Über Farblacke und Füllfarben. *Kolloid-Ztschr.* **17**, H. 3/4 [1915]. — H. WAGNER, Die Körperfarben. Stuttgart 1928. — CURTIS, Künstliche organische Pigmentfarben. Berlin 1929. — WOLFF-SCHLICK, Farben- und Lackkalender. Stuttgart. — ZÄNKER und RETTLING, Erkennung und Prüfung von Färbungen. Wittenberg 1925. — H. WAGNER, *Farben Ztg.* **24**, 882, 1550 ff.; **25**, 18, 1719, 1770; **28**, 1386; *Chem.-Ztg.* **1922**, 74, 801. — O. BAUDISCH, Theorien der Farblacke. *Ztschr. angew. Chem.* **1917**, 133; *Farbe und Lack* **1929**, 250, und anschließend eine Folge ausführlicher Aufsätze.

R. Rübencamp.

Farbstoffanalyse behandelt die allgemeinen Untersuchungs- und Bestimmungsmethoden der organischen Farbstoffe, insbesondere der Teer- und einiger natürlicher Farbstoffe (vgl. ferner Erdfarben; Farblacke; Farbstoffe, künstliche, pflanzliche und tierische; Malerfarben).

Der allgemeine Untersuchungsgang ist verschieden, je nachdem, ob der Farbstoff in Substanz oder auf der gefärbten Faser vorliegt. Ferner haben wir auch hier zwischen qualitativer und quantitativer Analyse zu unterscheiden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß es heute bei der großen Anzahl z. B. sehr kompliziert zusammengesetzter organischer Farbstoffe praktisch unmöglich ist, einen allgemeinen, genauen Analysengang zu geben.

I. Farbstoffe in Substanz.

a) Die qualitative Analyse ermittelt 1. die Löslichkeit in Wasser und anderen Lösungsmitteln; 2. die Einheitlichkeit oder das Vorhandensein einer Farbstoffmischung; 3. das Vorhandensein von Verdünnungs- und Verfälschungsmitteln; 4. die chemische Zusammensetzung und das Verhalten gegenüber der Einwirkung bestimmter chemischer Reagenzien; 5. die Bedingungen, unter denen der Farbstoff zu färben imstande ist; 6. das spektroskopische Verhalten der Lösungen; 7. das photoskopische Verhalten.

1. Löslichkeit. Man übergießt eine ganz kleine Probe des Farbstoffs mit Wasser, erwärmt unter stetem Umschütteln, um Überhitzung zu vermeiden, zum Sieden und läßt absitzen. Bleibt das überstehende Wasser farblos, so liegt ein wasserunlöslicher Farbstoff, z. B. Alizarin oder Küpenfarbstoff, vor. Man wiederholt den Versuch mit Alkohol. Tritt Lösung ein, so lassen sich basische Farbstoffe vermuten. Löst sich der Farbstoff weder in Wasser noch in Alkohol, so läßt man 5%ige Natronlauge einwirken. Erfolgt jetzt Lösung, so kann ein Alizarinfarbstoff vorliegen. In der gleichen Weise prüft man die Löslichkeit in *konz.* Schwefelsäure, Anilinöl, Pyridin u. s. w. und beobachtet jedesmal die Farbe der etwaigen Lösung.

2. Einheitlichkeit. Löst sich die Probe in Wasser, so verrät sich das Vorhandensein einer Farbstoffmischung, wenn die trockenen Farbstoffpulver vermengt wurden, durch Hinwegblasen einer Messerspitze voll über ein mit destilliertem Wasser angefeuchtetes Filterpapier (P. FRIEDLÄNDER, *Färb. Ztg.* **1899**, 357). Die durch die Verstäubung getrennten Teilchen lösen sich auf dem Papier mit ihrer Eigenfarbe. Das Filterpapier kann man auch durch einen hohen Zylinder voll destillierten Wassers ersetzen, in dem die getrennten Farbstoffstäubchen niedersinken, eine gefärbte Schliere hinter sich herziehend. Das Verfahren versagt, wenn die Farbstoffe nicht als trockene Pulver gemischt, sondern aus gemeinsamer Lösung

zusammen zur Trockne eingedampft wurden. In diesem Falle gelangt man ans Ziel, wenn man etwas von der zu untersuchenden Probe in Wasser löst und auf Fließpapier gießt. Infolge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Farbstoffe in capillaren Gefäßen, wie sie in diesem Falle die Papierfasern darstellen, treten im Falle eines Farbstoffgemenges verschieden gefärbte Zonen auf. Noch schärfer läßt sich diese Capillaranalyse ausführen, wenn man in die in kleinen Bechergläsern befindlichen Lösungen des Farbstoffgemisches Streifen Filterpapier 1 *cm* tief einhängt, welche die verschiedenen Farbstoffe dann mit verschiedener Geschwindigkeit erklettern. Durch Zerschneiden der verschieden gefärbten Zonen, Vereinigen der gleichgefärbten Teile verschiedener Streifen und Ausziehen mit Wasser kann man so die einzelnen Bestandteile der Farbstoffmischung in getrennter Lösung erhalten und für sich untersuchen (F. GOPPELSRÖDER, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel **14**, 59 [1901]).

3. Gegenwart von Verdünnungsmitteln. Diese darf man nur in den seltensten Fällen auch als Verfälschungsmittel ansprechen. Sie sind in der Regel zugesetzt, um dem Farbstoff die bestimmte Farbstärke zu verleihen, mit der er in den Handel gebracht wird; sie sind für die Verwendung meist belanglos, lassen aber manchmal einen wichtigen Rückschluß auf Art und Herstellung des betreffenden Farbstoffs zu. So wird den basischen Farbstoffen Kochsalz und Dextrin, den sauren Glaubersalz zugesetzt. Alle 3 bleiben beim Lösen des Farbstoffs in Alkohol zurück und können für sich geprüft werden. Substantive Farbstoffe können Natriumphosphat, Schwefelfarbstoffe Natriumsulfid, Doppelsalze Zinkchlorid u. s. w. enthalten.

4. Die chemische Zusammensetzung. Wichtiger als die nur bei reinen Farbstoffen anzuwendende Elementaranalyse erscheint zunächst das Verhalten des Farbstoffs gegenüber gewissen Gruppenreagenzien, vermöge deren es gelingt, den Farbstoff in eine bestimmte Gruppe einzuordnen. Solche Gruppenreagenzien sind z. B.: Reduktionsmittel, wie Hydrosulfit für Azo-, Küpen-, Triphenylmethanfarbstoffe, je nach den Erscheinungsformen der Reduktion, oder Zinnsalz und Salzsäure für Azo- (OTTO N. WITT, *B.* **21**, 3468 [1888]) und Schwefelfarbstoffe (*Chem.-Ztg.* **31**, Rep. 219 [1907]), ferner Oxydationsmittel für Indigo, Schwefelfarbstoffe u. s. w. Wichtige Gruppenreagenzien für basische Farbstoffe, deren Lösung dadurch gefällt wird, sind sowohl eine Lösung von 10% Tannin und 10% Natriumacetat als auch eine Lösung von 2% Pikrinsäure und 5% Natriumacetat.

Ein gutes Reagens für saure Farbstoffe ist nach W. SUIDA (*Chem. Ztrlbl* **1910**, II, 1512) salzsaures Guanidin. A. BINZ benutzt zur Charakterisierung von Schwefelfarbstoffen die aus schwefelalkalischer Lösung mit Hilfe von Dimethylsulfat erhaltenen methylierten Leukokörper (*Chem. Ztrlbl.* **1906**, II, 282).

Zur Erleichterung der Aufgabe sind von einer Reihe von Verfassern systematische Untersuchungsverfahren ausgearbeitet und in Tabellenform niedergelegt worden.

Die WEINGÄRTNERsche Tabelle (WITT und WEINGÄRTNER, *Chem.-Ztg.* **11**, 132 [1887]) gibt 4 Gruppenreagenzien an:

1. Wässerige Lösung von 10% Tannin und 10% Natriumacetat;
2. *a)* Zinkstaub und verdünnte Salzsäure, *b)* Zinkstaub und Ammoniak;
3. 1%ige Chromsäurelösung;
4. wässerige Lösung von 1% Chromsäure und 5% Schwefelsäure.

I. In Wasser lösliche Farbstoffe.

A. Die Lösung ist durch 1 fällbar: Basischer Farbstoff.

Ein Tropfen der durch 2*a* entfärbten Lösung wird auf Filterpapier gebracht; die ursprüngliche Färbung kehrt wieder

schnell an der Luft:	sehr langsam, schnell erst nach Betupfen mit 3:	überhaupt nicht:
Acridin-, Azin-, Oxazin-, Thiazin- } Farbstoff	Triphenylmethan-, Pyronin- } Farbstoff	Auramin, Thioflavin, Azofarbstoffe

B. Die Lösung ist durch 1 nicht fällbar: Saurer Farbstoff.

Ein Tropfen der mit 2*b* behandelten Lösung wird auf Filterpapier gebracht.

Die Lösung wird entfärbt; die ursprüngliche Färbung kehrt auf Filterpapier wieder			Die Lösung wird nicht oder nur sehr langsam entfärbt:	Braun:
schnell an der Luft:	langsam, schnell erst nach Betupfen mit 4 und Einwirkung von NH_3-Dämpfen:	überhaupt nicht:		
Azin-, Oxazin-, Thiazin- Farbstoff Indigocarmin Mikadoorange	Triphenyl-methan-, Pyronin-[1] Farbstoff	Nitro-[2], Nitroso-, Azo-[3], Hydrazin- Farbstoff	Thiazolfarbstoffe Chinolingelb	Anthracenfarbstoffe

II. In Wasser unlösliche Farbstoffe.

Der Farbstoff löst sich in 5%iger $NaOH$. Ein Tropfen der durch 2*b* entfärbten Lösung wird auf Filterpapier gebracht. Die ursprüngliche Farbe kehrt		Der Farbstoff löst sich in 70%igem Alkohol.		Der Farbstoff löst sich weder in $NaOH$, noch Alkohol:
an der Luft wieder:	nicht wieder:	Die Lösung fluoresciert:	Die Lösung fluoresciert nicht:	
Pyronin-, Oxazin- Farbstoffe Galloflavin Alizarinblau Alizarinschwarz Alizarincyanin	Alizarin Anthrapurpurin Flavopurpurin Alizarinorange Alizarinbraun Alizarinbordeaux Azo- und Nitrosofarbstoffe	Pyroninfarbstoff	Azine	Anilinschwarz Küpenfarbstoffe

5. Verwandtschaft zur Faser beim Färben. Die Ausfärbung zeigt, zu welchen Gespinstfasern der Farbstoff Verwandtschaft hat. Nach diesem Verhalten haben verschiedene Forscher die Teerfarbstoffe eingeteilt. So unterscheidet SCHAPOSCHNIKOFF (*Chem.-Ztg.* 22, 55 [1898]), indem er den WITTschen Auxochromen an Stelle der Chromophore die Hauptrolle zuweist, 4 Klassen: saure, salzartige, basische und indifferente Farbstoffe. Klasse I färbt im sauren Bade oder mit Metallbeizen, II im neutralen oder alkalischen, III im neutralen, IV im Entwicklungsbade.

6. Das spektroskopische Verhalten. Die von FORMANEK entwickelte Spektroskopie beruht auf dem unterschiedlichen Vermögen von Farbstofflösungen, die einzelnen Strahlengattungen zu verschlucken. Jeder Farbstofflösung kommt ein bestimmtes Spektrum zu, das durch Absorptionsstreifen unterbrochen ist. Diese Streifen entsprechen den absorbierten Strahlen und sind ihrer Form und Anordnung, ganz besonders aber ihrer Lage nach, in Wellenlängen ausgedrückt, für den einzelnen Farbstoff charakteristisch. Die betreffenden Angaben sind von FORMANEK für die einzelnen Farbstoffe bestimmt und in Tabellenform niedergelegt worden. Ausgelöscht werden die dem Farbstoff entsprechenden Komplementärfarben. Von Einfluß ist dabei das Lösungsmittel, als welches in erster Linie Wasser, Alkohol und Amylalkohol, aber auch Eisessig und *konz.* Schwefelsäure in Betracht kommen. Die Dunkelheit der Absorptionsstreifen nimmt von der einen Seite her allmählich zu und nach der anderen Seite hin wiederum allmählich ab; sie kann somit in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes durch bogenförmige Kurven graphisch dargestellt werden. Diese Kurven geben an, wie die Schwächung des Lichtes von dem roten zum violetten Ende in dem betreffenden Absorptionsstreifen fortschreitend zu- oder abnimmt und bei welcher Wellenlänge das Maximum der Verdunkelung liegt.

Die Spitze des Bogens bezeichnet das Dunkelheitsmaximum mit der zugehörigen Wellenlänge. Es wird am besten im Zustande der „Grenzverdünnung“ ermittelt, d. h. die Lösung wird so weit verdünnt, daß die Streifen möglichst schmal, aber noch deutlich zu sehen sind. Je nachdem sich das Dunkelheitsmaximum in der Mitte des Absorptionsstreifens befindet, dieser also symmetrisch ist oder nicht, und

---

[1] Die Pyroninfarbstoffsäure läßt sich ausäthern, die Triphenylmethanfarbstoffsäure nicht. — [2] Die Probe verpufft, auf Platinblech erhitzt. — [3] Ein substantiver Baumwollfarbstoff, wenn die Lösung Baumwolle im Seifenbade anfärbt.

je nachdem ein oder mehrere Haupt- und ein oder mehrere Nebenstreifen zugegen sind, unterscheidet man 11 Grundtypen von Absorptionsspektren (Abb. 24). Auf Grund dieser Typen teilt FORMANEK die Farbstoffe in Gruppen und Untergruppen ein. Innerhalb dieser Gruppen ist die Lage des Dunkelheitsmaximums in Wellenlängen λ maßgebend. Genügt diese noch nicht zur Charakterisierung, so wird die Veränderung des Absorptionsspektrums nach Zusatz von Säure oder Alkali zur Farbstofflösung zu Hilfe gezogen (FORMANEK-GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. 2. Aufl., 1. Teil. J. Springer 1908; ferner FORMANEK, Chemiker-Kalender **1922**, Bd. I, S. 509.

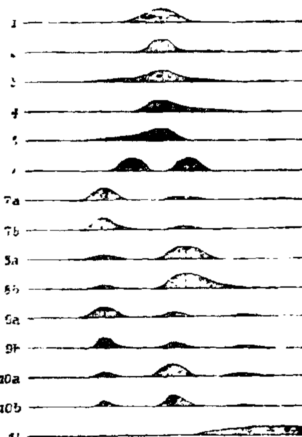


Abb. 24. Absorptionsspektren von Farbstoffen nach FORMANEK.

1. Ein breiterer symmetrischer Streifen, z. B. Methylalkaliblau in Wasser, Lichtblau spritl. in Äthylalkohol, Violamin B in Wasser.
2. Ein schmaler symmetrischer Streifen mit einem gleichmäßigen schwachen Schatten rechts, der bei starker Verdünnung der Lösung nicht sichtbar ist (Farbstoffe der Malachitgrünreihe).
3. Ein symmetrischer Streifen mit einem schwachen, allmählich nach rechts und links verzogenen Schatten, z. B. Azofuchsin und Bordeaux G in Wasser.
4. Ein Streifen allmählich nach rechts verzogen, z. B. Helvetiablau in Wasser, Methylblau wasserl. in Äthylalkohol.
5. Ein Streifen allmählich nach links verzogen, z. B. Naphthindon BB in Wasser, Diphenblau B in Wasser, Xylidinorange in Wasser.
6. Zwei nahe aneinander liegende gleiche oder fast gleiche Streifen, z. B. Brillantsulfonrot B in Äthylalkohol, Chromotrop 2 R in Äthylalkohol, Naphtholblau G in Äthylalkohol.
7. Ein starker Streifen (Hauptstreifen) und ein schwacher Streifen (Nebenstreifen) rechts, u. zw.
a) symmetrische Streifen, z. B. Krystallviolett, Fuchsin in Wasser oder Rhodamin B in Wasser;
b) unsymmetrische Streifen, z. B. Methylenblau oder Capriblau in Wasser, Pyronin B in Wasser, Rose bengale in Äthylalkohol oder Xylenrot B in Wasser.
8. Ein starker Streifen und ein schwacher Streifen links, u. zw.
a) symmetrische Streifen, z. B. Säureviolett 6 B oder Guineaviolett 4 B in Wasser, Azoeosin in Wasser und Alkohol, Ponceau 3 R in Wasser;
b) unsymmetrische Streifen, z. B. Neumethylenblau N oder Nilblau BB in Wasser.
9. Neben einem starken Streifen 2 schwächere Streifen rechts, u. zw.
a) symmetrische Streifen, z. B. Prune pure in Wasser, Alizarincyaningrün G in Alkohol, α-Aminoalizarin in Alkohol, mit alkoholischer Kalilauge versetzt;
b) unsymmetrische Streifen, z. B. Rose Magdala in Alkohol, 1,4-Diaminoanthrachinon in Alkohol, Purpurin in Alkohol, mit alkoholischer Kalilauge versetzt.
10. Zwei schwache Streifen zu beiden Seiten eines starken Streifens, u. zw.
a) symmetrische Streifen, z. B. Neublau R in Wasser, α-Aminoalizarin in Alkohol, Alizaringrün S in Wasser und Alkohol, Rosindulin 2 G in Alkohol, Azocarmin G in Alkohol.
b) unsymmetrische Streifen, z. B. Alizarin in Alkohol, versetzt mit alkoholischer Kalilauge.
11. Einseitige Absorption in Blau und Violett, z. B. Naphtholgelb oder Auramin in Wasser, oder einseitige Absorption im Rot, z. B. BINDSCHEDLERs Grün in Wasser, schließlich einseitige Absorption in Rot und Violett, z. B. Naphtholgrün.

Die Farbe der in Lösung vorhandenen Farbstoffe kann nach der Lage der Absorptionsstreifen annähernd bestimmt werden mit Hilfe der folgenden Tabelle, die die Einteilung des Spektrums nach den farbigen Feldern und den ihnen entsprechenden Farbstoffen zeigt.

Farbiges Feld	Wellenlänge ($\mu\mu$)	Entsprechende Farbstoffe
Rot	723–629	grüne und blaugrüne
Orange	629–585	blaue und blauviolette
Gelb	585–575	violette und rotviolette
Grün	575–485	violettrote, rote und gelbrote
Blau	485–455	orangegelbe
Indigo	455–424	gelbe
Violett	424 ab	

7. Das photoskopische Verhalten. Darunter versteht P. HEERMANN (Färberei und textilchemische Untersuchungen. Berlin **1923**, 338) die Eigenschaft der Farb-

stoffe, in Lösung (oder auf der Faser) bei verschiedener Beleuchtung die Farbe zu ändern. Bereits PATERSON (Journ. Soc. Dyers and Colourists **1896**, 191; **1902**, 90) hat die verschiedenen Lichtquellen je nach ihrer Beeinflussung der Farben in Gruppen eingeteilt.

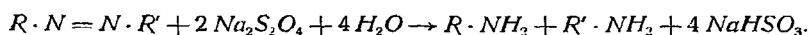
Als Normallicht gilt das von Norden einfallende zerstreute Tageslicht. Ihm steht am nächsten Gruppe 1: Magnesium- und elektrisches Bogenlicht. Dann folgt Gruppe 2: Gasglühlicht und schließlich Gruppe 3: Acetylen-, Kalk-, Öllampen-, Gasschnittbrenner-, elektrisches Glüh- und Kerzenlicht. Neuerdings entspricht dem Normallicht am besten das MOORE-Licht.

Das Normallicht enthält blaues Licht, das den folgenden Gruppen in zunehmendem Maße fehlt. Diese künstlichen Lichtquellen werden daher diejenigen Farben am wenigsten ändern, deren Absorptionsstreifen die meisten blauen Lichter umfaßt, und sie werden die Farbe am meisten beeinflussen, die viel von den blauen Lichtern enthalten. Das photoskopische Verhalten kann also aus dem spektroskopischen abgeleitet werden.

Die photoskopische Prüfung kann aber dadurch sehr einfach gestaltet werden, daß man die künstlichen Lichtquellen durch Betrachtung der Farbe mit Hilfe farbiger Gläser von bestimmtem Absorptionsgebiet ersetzt. Am besten eignen sich dazu die OSTWALDschen Farbfilter. Farben, die im Tageslicht gleich, im farbigen Licht aber verschieden aussehen, nennt OSTWALD metamere Farben.

b) Die quantitative Analyse ermittelt die Stärke eines Farbstoffes, u. zw.: 1. chemisch, 2. optisch.

1. Chemische Analyse. Die quantitative Bestimmung von Farbstoffen in Lösung (und auf der Faser) läßt sich nur für gewisse Farbstoffe auf chemischem Wege durchführen. E. KNECHT (*B.* **1903**, 166, 1549) empfahl die maßanalytische Titration reduzierbarer Farbstoffe mit überschüssigem Titanchlorür ($TiCl_3$). Der Überschuß wird mit Eisenalaun zurücktitriert, z. B. braucht eine Azogruppe 4 $TiCl_3$. W. SIEGMUND (*Färb. Ztg.* **1913**, 130, 1439; s. auch GRANDMOUGIN und HAVAS, *Chem.-Ztg.* **1912**, 1167) hat das Titanchlorür durch das bereits von der *BASF* im Indigobuch, S. 17, zur Indigotitration empfohlene, durch Aceton und Ammoniak haltbarer gemachte Hydrosulfit ersetzt. Der Farbenumschlag beim Titrieren mit Hydrosulfit ist bei Azofarbstoffen sehr gut, bei Nitrofarbstoffen muß er durch Zusatz von etwas in Rechnung zu stellender Indigolösung verschärft werden; Triphenylmethanfarbstoffe machen große Schwierigkeiten. FRANZEN und STIELDORF (*Journ. prakt. Chem.* **1907**, 467) haben folgende Gleichung für die Reduktion der Azofarbstoffe mit Hydrosulfit aufgestellt:



$$R \cdot N = N \cdot R' + 2\, Na_2S_2O_4 + 4\, H_2O \rightarrow R \cdot NH_2 + R' \cdot NH_2 + 4\, NaHSO_3.$$

Die Ausführung der Bestimmung im einzelnen ist beschrieben in RISTENPART, Organische Farbstoffe **1925**, 272.

Eine besondere Stellung nehmen bei der chemischen Untersuchung die Naturfarbstoffe ein. Heute haben nur noch Blauholz, Catechu und Cochenille Bedeutung, die unter Farbstoffe, pflanzliche, Bd. V, 114, abgehandelt sind. Über Indigo s. d.

2. Optische Analyse (Colorimetrie). Die Colorimetrie ist erst durch das von W. OSTWALD erfundene Farbmeßverfahren auf eine wissenschaftliche Grundlage gestellt worden. Früher konnte man nur Farbstoffe gleicher Zusammensetzung mit einander vergleichen. Für dieses einfache Verfahren genügt es, die zu vergleichenden Lösungen in Meßzylinder einzufüllen und die dem Augenschein nach stärkere Lösung so lange mit Lösungsmittel zu verdünnen, bis beim Hindurchsehen auf einen weißen Hintergrund die Farbtiefe der schwächeren Lösung erreicht ist. Die Farbstärken verhalten sich dann wie die von den Lösungen erfüllten Räume.

Es sind eine ganze Anzahl von Colorimetern empfohlen worden. So die Colorimeter von HOUTON-LABILLARDIÈRE, SALLERON, COLLARDEAU und MILLS, das Komplementärcolorimeter von A. MÜLLER und das Tintometer von LOVIBOND in KNECHT-RAWSON-LÖWENTHALs Handbuch der Färberei der Spinnfasern und Journ. Soc. Dyers and Colourists **1887**, 187; *Lunge-Berl* **IV**, 711, ferner die Absorptionscolorimeter von DUBOSCQ und C. H. WOLFF, beide in G. und H. KRÜSS, Colorimetrie und quantitative Spektralanalyse, Hamburg. Das Colorimeter von F. V. VON HAHN benutzt die OSTWALDschen Farbnormen (*Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 366).

Handelt es sich nicht um den einfachen Vergleich eines Farbstoffes mit einem solchen gleicher chemischer Zusammensetzung (Typ), sondern um die Ermittlung

der optischen Eigenschaften als solcher (Farbenanalyse), so muß zunächst ein Maßstab gesucht werden, mit dem verglichen oder gemessen werden kann (P. KRAIS, Verfahren und Systeme der Messung und Benennung der Farbtöne. *Ztschr. angew. Chem.* **27**, I, 25 [1914]; *Färb. Ztg.* **1914**, 133; Derselbe, Über die Farben. *Färb. Ztg.* **1916**, 163; H. HILLIG, Über Farbennamen. *Färb. Ztg.* **1916**, 68).

Man hat zur Festlegung der Farben schon lange Farbenkarten zusammengestellt, von denen folgende erwähnt seien: Wiener Farbenkabinett, Wien 1794, im deutschen Museum in München, RADDEs internationale Farbenskala, Hamburg 1870, in der Bibliothek der K. Zentralstelle für Gewerbe und Handel, Stuttgart, Code de couleurs von KLINCKSIECK und VALETTE, Paris 1908, und PRASE-BAUMANNS Farbentonkarte, Aue in Sa.

K. MAYER (Farbenmischungslehre. 1911, Springer; *Färb. Ztg.* **1912**, 25) hat versucht, den Farbton durch Mischen dreier Grundlösungen, Thioflavin T, Rhodamin B und Methylenblau, nachzuahmen und zu messen; ähnlich verfuhr P. WILHELM (Rev. gén. d. mat. col. **1913**, 335). ARNY und RING empfahlen anorganische gefärbte Normalflüssigkeiten (J. FRANKLIN Inst. **1915**, 199; *Ztschr. angew. Chem.* **29**, II, 249 [1916]). M. BECKE, Die Ausfärbungen von Chinolingelb, Sulforhodamin B extra und Patentblau auf weißer Wolle.

F. V. KALLABs Farbenanalysator (*D. R. P.* 193 814 und 198 449; *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 1637 [1908]; **27**, 632 [1914]; **29**, I, 40 [1916]; *Chem.-Ztg.* **32**, 916 [1908]; *Ztschr. Farbenind.* **1908**, 159; *Färb. Ztg.* **1913**, 36; **1914**, 174; **1915**, 124) benutzte ebenfalls das subtraktive Dreifarbensystem. Die 3 Grundfarben werden durch eine rote, gelbe und blaue Celluloidscheibe, die in verschiedenen Abstufungen übereinandergelegt werden können, dargestellt und können durch Hinzunahme einer vierten, der Grauscheibe, gebrochen werden.

ARONS Chromoskop (*Ann. Physik* [4] **1912**, 545) stellte in wissenschaftlich einwandfreier Weise die Farben auf rein physikalischem Wege mit Hilfe von Kalkspatprismen und Quarzplatten her. Jede Farbe ist hier durch 2 Zahlen bestimmt, nämlich 1. die Dicke der Quarzplatten in Millimetern, 2. den Winkel zwischen den Schwingungsrichtungen der beiden Nicols in Graden. Leider ist der Apparat verwickelt und teuer.

W. OSTWALD hat zunächst, einer Bitte des deutschen Werkbundes nachgebend, Leitsätze zur Herstellung eines rationellen Farbatlas aufgestellt und in der *Ztschr. angew. Chem.* **28**, I, 182 [1915] veröffentlicht. In der weiteren Verfolgung des gesteckten Zieles ist ihm die Lösung des Farbenproblems durch Aufstellung seiner Farbenlehre gelungen (W. OSTWALD, Das absolute System der Farben. *Ztschr. physikal. Chem.* **1915**, 129; Mathematische Farbenlehre, 2. Aufl., 1921; Physikalische Farbenlehre, 1919; Farbenfibel, 1922; Einführung in die Farbenlehre, 1919; Zeitschrift „Die Farbe" im Verlage von Unesma, Leipzig, herausgegeben von OSTWALD; Lebenslinien, Bd. III, 1927, 353; Farbkunde, 1923; ferner Textilberichte **1920**, 3, 256, 280; **1921**, 105, 193; *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1920**, 109; P. KRAIS, *Ztschr. angew. Chem.* **1916**, 129, 387; **1921**, 220; E. RISTENPART, *Färb. Ztg.* **1920**, 28; *Melliands Textilber.* **1920**, 17; **1922**, 92, 208, 297; *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1922**, 17, 78, 98, 157, 177; **1925**, 307; **1926**, 144; die OSTWALDsche Farbenlehre und ihr Nutzen für die Textilindustrie, Leipzig 1926; R. HALLER, *Melliands Textilber.* **1922**, 433; A. v. LAGORIO, *Ztschr. angew. Chem.* **1921**, 585).

Die Farbenmessung nach OSTWALD gründet sich auf die von ihm aufgestellte Farbengleichung: $v+w+s=1$, d. h. jede farbige Erscheinung ist ein Gemisch aus (reiner) Vollfarbe, Weiß und Schwarz. Den Schwarzanteil mißt er mit paßfarbigen, den Weißanteil mit gegenfarbigen Filtern an einer Grauskala. Die Grauskala beginnt mit dem reinen Weiß (Barytweiß) = 100 und ist abgestuft zum Schwarz = 0. Apparate zum Messen sind das Halbschattenphotometer von JANKE & KUNKEL, Köln, und das Stufenphotometer von ZEISS, Jena.

Den Farbton mißt OSTWALD durch optische Zumischung der Gegenfarbe aus dem 100teiligen Farbtonkreis. Die richtige Gegenfarbe ist gefunden, wenn die Mischung unter sinnreicher Drosselung der Lichtzufuhr für beide Bestandteile ein neutrales Grau ergibt. Als Apparat zum Messen dient z. B. der Polarisationsfarbenmischer (Pomi) von JANKE & KUNKEL in Köln.

Die quantitative Probefärbung konnte früher in Ermanglung eines Maßsystems keine absoluten, sondern nur Vergleichswerte liefern, indem der zum Vergleich dienende „Typ" jedesmal unter ganz gleichen Bedingungen mit ausgefärbt wurde. Die gleichen Bedingungen beziehen sich auf Art und Menge des Fasermaterials, der Flottenmenge, der Temperatur, der Färbegefäße, des Umziehens, der Zeitdauer, des Zusatzes von chemischen Hilfsmitteln, wie Säuren und Salzen u. s. w. von Anfang bis zum Ende des Färbevorganges. Das einzig Veränderliche ist der Farbstoff, dessen Zusatzmengen so oft abgeändert werden, bis die gleiche Wirkung wie beim Typ festzustellen ist. Dabei geht man in ähnlicher Weise vor wie beim Abwiegen eines Gegenstandes auf der Waage, d. h. man stellt zunächst in ziemlich weitem Abstande eine im Vergleich zur Typfärbung schwächere und eine stärkere Färbung her. Beim zweiten Versuch kann man die Grenzen schon bedeutend enger ziehen, und meist gelingt es schon beim dritten Versuch, eine der Färbungen mit der Typfärbung zur Deckung zu bringen. Die in beiden Fällen angewendeten Mengen des Typfarbstoffs und des zu untersuchenden Farbstoffs sind nun einander

gleichwertig zu setzen, und ihre Preise müßten im umgekehrten Verhältnis zueinander stehen.

Ein sehr scharfes Vergleichen (Abmustern) gestattet der Farbenkomparator von C. ZEISS in Jena.

Die zu einer quantitativen Probefärbung erforderlichen Einrichtungen sind unter anderm von MARSHALL im *Journ. Soc. chem. Ind.* **12**, 909, 996 [1893], WHITELEY ebenda **10**, 521 [1891], S. KAPFF in *Färb. Ztg.* **1898**, 357, und *Lunge-Berl* **IV**, 930, beschrieben worden. Die Tiefe der Typfärbung soll dem Umstande Rechnung tragen, daß die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für Farbenunterschiede bei helleren Färbungen größer ist als bei dunkleren. Demnach wähle man bei den kräftigen basischen Farbstoffen 0,1 bis höchstens 0,5%, bei den sauren 0,2 bis höchstens 1%, bei den schwächeren und Pastenfarbstoffen 0,5 bis 5% Farbstoff vom Gewicht des Faserstoffs. Eine hellere Färbung hat auch meist den Vorteil des vollständigen Ausziehens im Gefolge, während im entgegengesetzten Fall durch eine, vielleicht sogar noch eine zweite Nachfärbung die Menge des im Bade zurückgebliebenen Farbstoffs geschätzt werden muß. Im letzteren Falle kann die Nachfärbung gleichen Tones mit der ersten Färbung sein; dann folgt daraus eine geringe Verwandtschaft des Farbstoffs zur Faser und ein gutes Gleichfärbevermögen. Ist die Nachfärbung aber von verschiedenem Ton, so folgt daraus, daß der Farbstoff nicht genügend rein und einheitlich ist, und der Rückstand ist nicht nur wertlos, sondern unter Umständen sogar schädlich.

Heute erlaubt der Besitz des absoluten OSTWALDschen Maßsystems den Verzicht auf den steten Vergleich mit dem mitgefärbten Typ. Man färbt sog. Verdünnungsreihen mit verschieden konzentrierten Lösungen ein und desselben Farbstoffes aus, mißt Farbton, Weißgehalt und Schwarzgehalt der erhaltenen Färbungen und trägt die erhaltenen Werte als geometrische Orte in das farbtongleiche Dreieck oder — unter Berücksichtigung der mit wechselnder Konzentration eintretenden Verschiebung des Farbtons — in den Doppelkegel des Farbkörpers ein. Verbindet man die einzelnen Punkte, so erhält man die Ausfärbungskurve, die die Abhängigkeit der Farbe von der Konzentration des Farbstoffes wiedergibt.

Um ein Maß für die Ergiebigkeit eines Farbstoffes zu bekommen, definiert OSTWALD diese als die Anzahl *g* Träger, die mit 1 *g* Farbstoff den Weißgehalt $l = 8{,}9$ ergibt. Dieses Verhältnis kann aus der Ausfärbungskurve unmittelbar abgelesen werden, wenn man den Punkt sucht, in dem die Kurve die Weißgleiche *l* schneidet.

Die erhaltene Probefärbung wird je nach Bedarf den verschiedensten Echtheitsproben unterworfen (vgl. Färberei, Bd. **V**, 3, und *Lunge-Berl* **IV**, 959).

II. Farbstoffe auf der Faser.

Die Analyse geschieht nach ähnlichen Grundsätzen wie in Substanz. Von den zahlreichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet seien folgende genannt:

C. DREHER, *Ztschr. Farbenind.* **1902**, 415. — E. T. GRAVES, Prüfung der Teerfarbstoffe. Leipz. Färb. Ztg. **1904**, 154. — A. PELTZER, Über den Nachweis von Farbstoffen aus der Faser. *Färb. Ztg.* **1907**, 17. — G. NOTHNAGEL und R. VIVE, Zur Erkennung von Indanthren auf der Faser (Veröff. des Militärsanitätswesens **1908**, 20). — G. CAPRON, Qualitative Bestimmung der Farbstoffe auf gefärbter Baumwolle. Rev. g. des Mat. Col. **1908**, 315. — T. J. EFREMENKO, Die Bestimmung der Farbstoffe auf der Baumwollfaser. *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 1256 [1908]. — G. E. HOLDEN (unter Berücksichtigung auch der neueren Küpenfarben), Journ. Soc Dyers and Col. **1909**, 47; *Ztschr. angew. Chem.* **23**, 694 [1909]. — W. BISTER, Feststellung von Farbstoffen auf pflanzlicher Faser. *Ztschr. f. ges. Textilind.* **1915**, 43. — A. G. GREEN (Journ. Soc. Dyers and Col. **1905**, 226; **1907**, 118; *Chem.-Ztg.* **29**, 363 [1905]; Rep. 219; *Moniteur* [4] **22**, 23; *Ztschr. Farbenind.* **1908**, 73) hat Tabellen zur Untersuchung von Farbstoffen auf der Faser (ähnlich den WEINGÄRTNERschen) herausgegeben. Sie sind in dem kleinen Ratgeber der *M. L. B.* **1908**, 413, veröffentlicht und von RISTENPART im Anhang seines Buches über organische Farbstoffe, Leipzig **1925**, zusammengefaßt worden. Dort möge auch der Gang der Untersuchung im einzelnen nachgesehen werden.

Besonders reich ist die Sonderliteratur über die Untersuchung von Schwarz: C. M. WHITTAKER, Über schwarze Baumwolle. *Ztschr. Farbenind.* **1902**, 397. — A. MEIENBERG, Ebenso, Journ. Soc. Dyers and Col. **1901**, 61; Leipz. Färb. Ztg. **1901**, 240. — F. NEURATH, Ebenso, *Ztschr. Farbenind.* **1902**, 579. — L. MATOS, Ebenso, Leipz. Färb. Ztg. **1909**, 303; *Ztschr. angew. Chem.* **23**, 1777 [1909]. — E. RISTENPART, Über Blauschwarz auf Seide. *Färb. Ztg.* **1909**, 45.

Von großem Belange sind die Arbeiten von A. G. GREEN und G. H. FRANK über Reaktionen der Küpenfarbstoffe auf der Baumwollfaser (Journ. Soc. Dyers and Col. 1910, 83; RISTENPART, Chemische Technologie der Gespinstfasern. III. Teil, 1926, 220). Die Forscher haben das Verhalten gegenüber 1. Hydrosulfit X, 2. Erhitzen im trockenen Reagensrohr und 3. *konz.* Schwefelsäure geprüft und in Tabellenform niedergelegt.

E. SEEL und A. SANDERS haben eine Reihe von Reaktionen nach den verschiedenen Verfahren gefärbter feldgrauer Tuche ausgearbeitet und veröffentlicht (*Ztschr. angew. Chem.* 1915, 457). Dieselben Verfasser haben Reaktionen auf die verschiedenen Färbungen feldgrauer Baumwollstoffe angegeben (*Ztschr. angew. Chem.* 1916, 92).

Die vorstehenden Ausführungen beziehen sich auf die Analyse der organischen Farbstoffe. Vieles davon gilt auch für die Untersuchung anorganischer Farbstoffe; doch muß für eine erschöpfende Darstellung dieses Gebiets auf die Sonderliteratur, z. B. EIBNER in *Lunge-Berl* und F. ROSE, Mineralfarben, Leipzig 1916, verwiesen werden.

Literatur: Außer der im Text angeführten noch: *Fierz*, wo S. 657 ff. sehr ausführliche Angaben über das Spalten von Azofarbstoffen gemacht werden. — A. GREEN, The Analysis of Dyestuffs, 1920. Das beste Werk über dieses Gebiet. — W. REIFF, Stoffkunde und Warenunteruntersuchung. Stuttgart 1914. — MÖHLAU und BUCHERER, Farbenchemisches Praktikum. Leipzig 1926. — A. BRUNNER, Analyse der Azofarbstoffe. Berlin 1929. — H. E. FIERZ-DAVID, The Analysis of Dyestuffs, Yesterday, and To-day, Society of Dyers and Colourists 1929, 133. *E. Ristenpart.*

Farbstoffe, künstliche, werden aus Steinkohlenteer bereitet, weshalb diese Bezeichnung soviel wie Teerfarbstoffe bedeutet. Herstellung und Verwendung der wichtigsten Farbstoffe sind unter dem betreffenden Stichwort abgehandelt. Größere zusammenhängende Abhandlungen über die verschiedenen Farbstoffklassen finden sich unter:

Acridinfarbstoffe (Bd. **I**, 168); Anthrachinonfarbstoffe (Bd. **I**, 505); Azinfarbstoffe (Bd. **II**, 10); Azofarbstoffe (Bd. **II**, 24); Chinonimidfarbstoffe (Bd. **III**, 205); Chinolin- und Isochinolinfarbstoffe (Bd. **III**, 199); Indigoide Farbstoffe; Nitro- und Nitrosofarbstoffe; Oxazine; Oxyketonfarbstoffe; Pyronine; Schwefelfarben; Thiazine; Tri- und Diphenylmethanfarbstoffe.

Vgl. ferner Farbstoffe, pflanzliche (Bd. **V**, 114), und Farbstoffe, tierische (Bd. **V**, 148).

Im folgenden sei eine kurze historische Übersicht über die ***Entwicklung der Teerfarbenindnstrie*** gegeben.

Wissenschaftliches. Die ersten wichtigen wissenschaftlichen Arbeiten über die künstlichen Farbstoffe verdanken wir A. W. v. HOFMANN. Sie wurden bereits 1862 mit der Untersuchung des Fuchsins und seiner Abkömmlinge begonnen und eine lange Reihe von Jahren hindurch fortgeführt. Anschließend hieran wurden auch das Chrysanilin, das Safranin, das Indulin und verschiedene Rohmaterialien der Farbenindustrie untersucht.

Als das Eosin, das Chrysoidin und die POIRRIERschen Orange im Handel erschienen (1876), war über ihre Natur nichts bekannt; denn sie waren nicht patentiert. HOFMANN analysierte sie, stellte ihre Konstitution fest und lenkte so die Aufmerksamkeit aller Chemiker auf diese neuen Gebiete. Die Arbeiten von GRAEBE und LIEBERMANN über das Alizarin, von BAEYER über den Indigo und von KOSTANECKI über die Flavone sind ebenfalls von großer Bedeutung geworden. Hervorgehoben mögen noch werden diejenigen von ROSENSTIEHL über die isomeren Toluidine (Entdeckung des o-Toluidins) und die isomeren und homologen Rosaniline, von DOEBNER über Malachitgrün, die bewundernswerten Untersuchungen von EMIL und OTTO FISCHER über Triphenylmethanderivate sowie die Abhandlungen von WITT, NIETZKI, BERNTHSEN, O. FISCHER, HEPP, KEHRMANN über Azine und Azoniumverbindungen.

Von weiteren Veröffentlichungen seien noch angeführt: Die Untersuchungen von PETER GRIESS über Diazokörper und einfache Azoderivate, von ARMSTRONG und WYNNE über Naphthalinderivate, von A. v. WEINBERG über Äthoxybenzidin, von BERNTHSEN über Thiazinfarbstoffe, von NOELTING über Triphenylmethanfarb-

stoffe und Rhodamine, von BAEYER-VILLIGER, GEORGIEVICS, HOMOLKA über Triphenylmethanfarbstoffbasen, von RICH. MEYER über Phthaleine, von A. G. GREEN über Stilbenfarbstoffe, von G. SCHULTZ über Erika, von MÖHLAU über Oxazinfarben, von FR. ULLMANN über Acridinfarbstoffe; dann neuerdings: die Arbeiten von WILLSTÄTTER über Chinone, von R. SCHOLL, FR. ULLMANN, R. E. SCHMIDT und Mitarbeitern über Anthrachinonderivate und Küpenfarben, von FRIEDLÄNDER und Mitarbeitern über Thioindigo und indigoide Küpenfarben, von GREEN, WILLSTÄTTER, BUCHERER über Anilinschwarz, von ENGI, MADELUNG, KALB, PUMMERER, POSNER, GRANDMOUGIN über Indigo und Derivate, von WERNER, PFEIFFER, DIMROTH über Farblacke u. s. w.

Ohne eine ausführliche Darstellung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution geben zu wollen, seien doch einige allgemeine Erfahrungen kurz hervorgehoben. Die organischen Körper erscheinen farbig, wenn sie einen Teil des auffallenden weißen Lichtes absorbieren; die Farbe ist die Resultante der nichtabsorbierten Strahlungen im sichtbaren Spektrum. Aber auch ungefärbte Körper absorbieren, wie bereits W. N. HARTLEY 1879 nachwies, im Ultraviolett, für unser Auge allerdings unsichtbar, insbesondere Benzol, Naphthalin, Anthracen u. s. w. Durch Einführung gewisser Gruppen wird die Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums vorgerückt, in den Bereich der Wellenlängen von 395 $\mu\mu$ bis etwa 760 $\mu\mu$; unterhalb 395 $\mu\mu$ kann die Absorption im Ultraviolett spektrographisch ermittelt werden, über 760 $\mu\mu$ im Ultrarot mittels bolometrischer Messungen (COBLENTZ, PICCARD). Im sichtbaren Teil des Spektrums ist die Reihenfolge der erzielten Farben mit zunehmendem Molekulargewicht meist die folgende:

gelb ⟶ orange ⟶ rot ⟶ violett ⟶ blau ⟶ grün.

Man bezeichnet sie nach SCHÜTZE (*Ztschr. physikal. Chem.* **9**, 109) vielfach als Farbvertiefung (Bathochromie); den umgekehrten Vorgang als Farberhöhung (Hypsochromie), wohl auch als positive und negative Farbänderung.

Die Farbvertiefung im optischen Sinne darf nicht mit der Farbkraft oder Farbintensität verwechselt werden, die zum Teil noch unbekannten Gesetzen gehorcht. In einfachen Fällen führt z. B. die Einführung der Nitrogruppe in die Benzolazosalicylsäure zu einer mehrfach erhöhten Ausgiebigkeit, wobei der Farbton, je nach der Stellung der Nitrogruppe, von Grünlichgelb bis Orange vertieft wird (GRANDMOUGIN und GUISAN, Rev. Gen. Mat. Col. **12**, 129 [1908], vgl. auch *Fierz*, S. 39 [1926]). Daß die Vergrößerung des Moleküls nicht notwendigerweise eine Vertiefung oder Verstärkung der Farbe bewirkt, ist z. B. daraus zu ersehen, daß die Azoderivate des Diaminosulfobenzids sich nicht wesentlich, in Farbe und Farbstärke, von denen des Anilins unterscheiden (GRANDMOUGIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 168 [1922]).

Durch weitergehende Substitution rückt die Farbe nicht notwendigerweise ins Ultrarot, sondern es können Farben höherer Ordnung entstehen, die denselben Kreislauf wie oben durchmachen könnten, obgleich bis jetzt allerdings nur wenige sichere Beispiele vorliegen (PICCARD, *B.* **46**, 1843 [1913], HAVAS, *B.* **47**, 994 [1914] u. a.). Es wäre z. B. nicht undenkbar, daß das grünlichgelbe Anthrachinonazin eine Farbe höherer Ordnung sei, die durch Reduktion (negative Farbänderung) in den blauen Farbstoff Indanthren verwandelt wird (Farbe erster Ordnung, GEORGIEVICS). Allerdings soll nach SCHOLL (*B.* **36**, 3246 [1903]) die Farbänderung in diesem Falle darauf beruhen, daß die chromophore Azingruppe in die auxochrome Aminogruppe übergeht, was einer Farbvertiefung (positive Farbänderung) entsprechen würde.

Wie aus den vorliegenden Ausführungen hervorgeht, bestehen noch erhebliche Schwierigkeiten in der Deutung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution gefärbter Körper. Wie bei den Färbetheorien hat es sich gezeigt, daß die einfachen Beziehungen, die wir Naturerscheinungen gerne zugrunde legen, eben nicht zutreffen, und daß die Verhältnisse äußerst verwickelt sein können.

Dasselbe gilt von der Affinität gefärbter Körper für die Textilfasern; damit die farbigen Körper als Farbstoffe gebraucht werden können, müssen sie vor allem wasserlöslich sein, da mit seltenen Ausnahmen die Färberei in wässerigem Medium erfolgt. Die unlöslichen Küpenfarben werden durch Reduktion in alkalilösliche

Hydroprodukte übergeführt, die Schwefelfarbstoffe sind dank ihrer *SH*-Gruppe in Schwefelnatrium löslich; die Farbbasen basischer Farbstoffe werden durch Salzbildung wasserlöslich; bei den Salzfarben und Säurefarben wird die Wasserlöslichkeit durch die Sulfogruppe bedingt.

Diese spielt daher eine außerordentlich wichtige Rolle, weil sie eben die Affinität für die Faser bedingt, wie aus den Fällen ersehen werden kann, in denen keine freien *OH*- oder NH_2-Gruppen vorhanden sind (Chrysophenin, Benzolichtgelb RH z. B.). Dasselbe gilt für die sulfonierten Kohlenwasserstoffe, die zwar farbschwach, aber färbend sind, ebenso wie Azobenzolsulfosäure, während Azobenzol nicht färbt (*Fierz*). Außerdem sei betont, daß auch ungefärbte oder wenig gefärbte Körper Affinität für die Fasern besitzen können; erwähnt sei bloß das „farblos färbende" Diazolichtgelb 2 G, welches durch Diazotieren und Kuppeln mit Phenylmethylpyrazolon zu Gelb entwickelt wird.

Es mag aber ganz besonders noch auf einige bahnbrechende Arbeiten hingewiesen werden über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, weil diese einen Einfluß auf die Entwicklung der Farbstoffsynthese gehabt haben, der nicht hoch genug eingeschätzt werden kann. In erster Linie sind zu erwähnen die Arbeiten von C. Graebe und C. Liebermann: Über den Zusammenhang von Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen (*B.* **1**, 106 [1868]) sowie von Otto N. Witt: Zur Kenntnis des Baues und der Bildung gefärbter Kohlenstoffverbindungen (*B.* **9**, 522 [1876]). Wichtig sind ferner die Arbeiten von C. Liebermann und v. Kostanecki: Über die Färbeeigenschaften und die Synthesen der Oxyanthrachinone (*A.* **240**, 245 [1887]); v. Kostanecki: Zur Kenntnis der beizenziehenden Farbstoffe (*B.* **20**, 3146 [1887]; **22**, 1347 [1889]).

Die Graebe-Liebermannsche Arbeit gipfelt in folgenden Ausführungen: Gefärbte Körper werden durch Wasserstoffzufuhr farblos; sie nehmen im allgemeinen Wasserstoff auf, nur bei Nitroso- und Nitrokörpern wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt. Dem gefärbten Chinon $C_6H_4O_2$ entspricht das farblose Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$, der Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ die Leukorosolsäure $C_{20}H_{18}O_3$, dem Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ das Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$, dem Indigoblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ das Indigoweiß $C_{16}H_{12}N_2O_2$, dem Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$ das Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2$ u. s. w. Bei allen diesen Verbindungen ist in der gefärbten Form der Zusammenschluß der Atome ein innigerer. Ebenso scheint auch bei den Nitrokörpern die Farbe durch die innige Aneinanderlagerung von Stickstoff und Sauerstoff bedingt zu sein. Diese Ansichten haben sich bekanntlich bis auf den heutigen Tag erhalten.

O. N. Witt sucht der Ursache der Färbung und des Färbevermögens näherzutreten und stellt auf Grund der Betrachtung der bekannten Tatsachen und eigener Versuche die folgenden 3 Thesen auf:

I. Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbegebenden und einer salzbildenden Gruppe. Die erstere wird als Chromophor bezeichnet; ein Körper, der ein Chromophor enthält, braucht dadurch aber noch nicht gefärbt zu sein, sondern ist im Gegenteil oft farblos; Witt nennt ihn Chromogen; erst durch den weiteren Eintritt der salzbildenden Gruppe wird das Chromogen zum Farbstoff. Aus diesem Grunde hat dann Witt später diese salzbildende Gruppe als Auxochrom bezeichnet.

II. Das Chromophor äußert seinen farbstofferzeugenden Einfluß mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn diese sich in freiem Zustande befinden.

III. Von zwei im übrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.

Diese 3 Sätze fußen zum Teil auf der Graebe-Liebermannschen Theorie. Wenn sie auch in einzelnen Punkten nicht scharf präzisiert sind und der Ergänzung bzw. Berichtigung bedürfen, bilden sie dennoch die Grundlage der noch heute das ganze Farbstoffgebiet beherrschenden Theorie. Auf ihr beruht auch die Klassifikation des bis ins Ungeheure angewachsenen Materials nach chromophoren Gruppen; sie wurde wohl gleichteilig von Noelting (*Moniteur* 28, 228 [1886]) und Nietzki empfohlen und von letzterem in seinem bekannten Buche, Die organischen Farbstoffe (1886), konsequent durchgeführt und wird seitdem allgemein benutzt.

Wie schon erwähnt, ermangeln die damaligen Wittschen Ausführungen in einigen Punkten der Klarheit. Diese ist dann in späterer Zeit sowohl durch die Arbeiten Witts selbst sowie auch anderer Chemiker, unter denen besonders Kostanecki zu nennen ist, in das Gebiet hineingebracht worden. Zunächst wurde fest-

gestellt, daß in den chromophoren Gruppen[1] stets Doppelbindungen vorhanden sind, $-C=C-$, $>C=O$, $>C=S$, $-C=NH$, $-N=N-$ u. s. w. Weiter hat sich gezeigt, daß eine sehr große Anzahl von Chromogenen chinoide Struktur besitzt und sich, wenn auch nicht immer von Chinonen selbst, so doch von Chinonderivaten, Chinon-mono- und -diimiden, Methylenchinonen u. s. w., bzw. von ihren Arylderivaten ableiten.

O O O O O NH O NH

O O C C O N·C_6H_5 N·C_6H_5 $C(C_6H_5)_2$ $C(C_6H_5)_2$

O u. s. w.

Es existieren sowohl parachinoide wie auch orthochinoide Körper; letztere sind stets intensiver gefärbt.

Daß aber alle Chromogene chinoide Struktur besitzen, ist nicht anzunehmen. Man sieht z. B. nicht, wie man eine solche dem Azobenzol geben sollte, wohl wäre dies aber durchführbar bei dessen Derivaten:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_5 \qquad C_6H_5-\overset{H}{N}-N=\langle\ \rangle=NH\cdot HCl$$

Im übrigen lassen sich für verschiedene Farbstoffe ebensowohl p-chinoide wie o-chinoide Formulierungen anwenden, und insbesondere für die Oxazin-, Thiazin-, Azin- und Azoniumfarbstoffe sind beide Ansichten vertreten worden. Durch eine umfassende optische Untersuchung haben KEHRMANN, GRANDMOUGIN und HAVAS (*B.* 46, 2802 [1913]; 47, 1881 [1914]) nachgewiesen, daß je nach Umständen die eine oder andere Form zutrifft, was mit der gemischt-chinoiden Formulierung von GEORGIEVICS und von FIERZ (H. E. FIERZ und H. KÖCHLIN, *Helv. chim. Acta* 1, 202 [1918]) zum Ausdruck gebracht werden kann. Weiter sei auf die von WILLSTÄTTER und PICCARD (*B.* 41, 1458 [1908]) aufgestellte Hypothese des merichinoiden Zustandes (verteilt-chinoid) hingewiesen, die in vielen Fällen wohl zutrifft und das Entstehen der Farbe durch die gleichzeitige Gegenwart von benzoiden und chinoiden Kernen erklärt. Der einfachste Fall ist das stark gefärbte Chinhydron, welches aus dem ungefärbten Hydrochinon und dem wenig gefärbten Chinon entsteht. Überhaupt muß betont werden, daß die durch die geltende Valenzlehre ausdrückbaren Konstitutionsformeln nur Grenzzustände darstellen und daß alle anderen mittleren oder dazwischen liegenden Konstitutionen vorhanden sein können (KAUFFMANN, *B.* 49, 1324 [1916]), so daß ein mittlerer Zustand auftreten kann, in welchem keiner der Benzolkerne vollkommen chinoid zu werden braucht, um dennoch die Farbigkeit zu erzeugen (GEORGIEVICS).

Den farbbringenden Einfluß der Doppelbindungen sieht man sehr hübsch bei den Kohlenwasserstoffen:

$C_6H_5\cdot CH=CH\cdot C_6H_5$ (weiß); $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CH=CH\cdot C_6H_5$ (gelblich); $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CH=CH\cdot CH=CH\cdot C_6H_5$ (orange)

R. KUHN und A. WINTERSTEIN haben neuerdings (*Helv. chim. Acta* **11**, 87 [1928]) weitere Homologe dieser Reihe hergestellt und beobachtet, daß das 1,12-Diphenyl-dodeca-hexaen, $C_6H_5-(CH=CH)_6-C_6H_5$, braunorange und das 1,16-Diphenyl-hexadeca-octaen, $C_6H_5-(CH=CH)_8-C_6H_5$, blaustichig kupferrot gefärbt ist.

Allerdings leiten sich nur wenige natürliche Farbstoffe (Carotin, Crocin, Bixin) von aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen ab; die meisten gefärbten Körper sind aromatischer Natur, deren Stammkohlenwasserstoffe, Benzol, Naphthalin, Anthracen u. s. w., ungefärbt sind, obgleich es auch gefärbte cyclische Kohlenwasserstoffe gibt (Fulvene, Bibisphenylenäthan, Dinaphthylendiphenylenäthan u. a. m.).

Die Chromogene werden intensiver gefärbt durch den Eintritt von gewissen salzbildenden Gruppen, wie $-OH$, $-NH_2$, $-NH\cdot CH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-NH\cdot C_6H_5$, $-NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ u. a. m., den Auxochromen. Gleichzeitig wird hierdurch im allgemeinen die Affinität des Chromogens zu den Gespinstfasern vergrößert. Jedoch ist nicht jede salzbildende Gruppe ein Auxochrom; z. B. CO_2H und SO_3H sind es nicht. Wohl aber besitzen $-NH\cdot NH_2$, $-NH\cdot OH$, $-NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ stark auxo-

[1] Vgl. H. KAUFFMANN, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution *Chem. Vorträge*, Bd. XI, 1904, sowie: Die Auxochrome, Bd. XII, 1907.

chrome Eigenschaften, wenngleich sie für die technisch wichtigen Farbstoffe kaum in Betracht kommen.

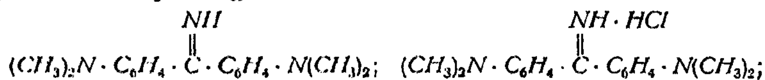
Außer den chromophoren und auxochromen Gruppen gibt es Reihen anderer Gruppen, die ebenfalls für den Farbstoffcharakter von Einfluß sein können, so insbesondere die Methylgruppe, die Halogene, die Phenyl-, Benzyl- und Naphthylgruppen, welche entweder eine Farbvertiefung oder eine Farbverstärkung ohne Farbenänderung, mitunter auch erhöhte Affinität für die Faser (halogenierte Indigo) bedingen können. Außerdem gelten für jede Farbstoffgruppe besondere Regeln, da die Farbe nicht nur von der Natur der Radikale, sondern auch von deren Stellung im Molekül abhängig ist, wobei die gegenseitige Lage der chromophoren und auxochromen Gruppen von erheblichem Einfluß ist. So bewirken z. B. im Anthrachinon, dessen chromophore Natur durch die beiden p ständigen CO-Gruppen bedingt wird und welches an sich nahezu ungefärbt ist, die eingeführten Substituenten eine zunehmende Farbvertiefung in folgender Reihenfolge (R. E. SCHMIDT, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 41, 80 [1928]): NO_2, Cl, Br, OH, SH, NH_2, $NH(CH_3)$, $NH(C_6H_5)$, wobei die α-Derivate stets tiefer gefärbt sind als die β-Derivate. Den Einfluß der Stellung bei 2fach substituierten Derivaten ersieht man z. B. auch aus der Tatsache, daß 1,5- und 1,8-Diphenyl-diaminoanthrachinon violett sind, das 1,4-Derivat dagegen grün ist.

In der Triphenylmethanreihe ist insbesondere die para-Stellung zum Methankohlenstoff für das Zustandekommen der Farbe wichtig; das salzsaure Triaminotriphenylcarbinol (p-Rosanilin) ist rot; durch progressive Alkylierung geht die Farbe über Rotviolett in Violett (Krystallviolett) über; durch Phenylierung (Triphenylrosanilin) wird die Farbe bis blau vertieft.

In der Phenazinreihe ist das 3,6-Diamino-phenylphenazoniumchlorid (Safranin) rot; durch Alkylierung der Aminogruppen wird die Farbe nach Violett vertieft (Methylenviolett, Tetraäthylsafranin fast blau); durch Phenylierung kann, wenn auch schwieriger, die Farbvertiefung bis zum Blau gebracht werden (Induline).

Ein Parallelismus des Einflusses der Gruppen ist in den vorliegenden Beispielen unverkennbar, obgleich in der Anthrachinongruppe die Farbvertiefung, bis Grün z. B., viel leichter vor sich geht. Wesentlich andere Verhältnisse liegen dagegen bei den Azofarben vor, wo infolge der zahlreichen Isomerien der Naphthalinderivate und der stufenweisen Bildung von Monazoderivaten bis zu den Polyazoderivaten die Regeln bezüglich der erhaltenen Farbe weit weniger übersichtlich sind.

Erwähnenswert ist weiter, daß die Salze vielfach intensiver gefärbt sind als die Farbbasen; aber ein eingehendes Studium hat gezeigt, daß, wenn durch die Salzbildung die Färbung vertieft wird, gleichzeitig eine Veränderung der Chromogene stattfindet, indem ein neues Chromophor gebildet wird. So ist z. B. die Auraminbase weiß, das Chlorhydrat gelb:



$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot \overset{\overset{\large NH}{\|}}{C}\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2;\quad (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot \overset{\overset{\large NH\cdot HCl}{\|}}{C}\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2;$$

in ersterer ist der N im Chromophor 3-, im letzteren 5wertig.

In der farblosen Rosanilinbase $OH\cdot C \equiv (C_6H_4\cdot NH_2)_3$ ist gar kein Chromophor enthalten; es entsteht erst bei der Salzbildung. Diesem farbigen Salz entspricht auch eine andere, farbige, ein Chromophor enthaltende Base:



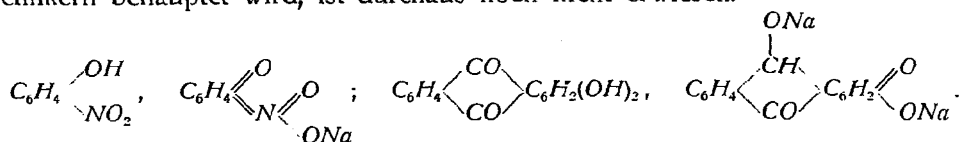
$$(H_2N\cdot C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = NH\cdot HCl;\quad (H_2N\cdot C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = NH.$$

Wenn Salzbildung unter Beibehaltung der ursprünglichen Struktur stattfindet, so wird die Farbtiefe vermindert; sie geht auf die des ursprünglichen Chromogens zurück. Dies sieht man z. B. bei den Nitranilinen, die, selbst gefärbt, in ihren Salzen weiß wie das Nitrobenzol sind. Ebenso sind die Salze der stark gefärbten Aminoanthrachinone fast ungefärbt wie das Anthrachinon selbst. Durch Acetylierung, Benzoylierung u. s. w. wird der auxochrome Charakter der Aminogruppe vermindert, aber nicht vernichtet. Die Benzoylverbindungen der orangen bzw. roten Aminoanthrachinone sind rein gelb.

Bei mehrbasischen Farbstoffbasen kann daher die Salzbildung (bzw. Acetylierung) mit Farbumschlägen verbunden sein. So geht das 1säurige Krystallviolett durch Säurezusatz in das grüne 2säurige Salz über (dem Malachitgrün in Farbe und Spektrum entsprechend); durch weiteren Zusatz entsteht das rotbraune 3säurige Salz. Wie die Salzbildung wirkt die Acetylierung (Pentamethylrosanilin acetyliert ist grün) oder die Addition von Methyljodid an die Dimethylaminogruppe, die zum Jodgrün führt. Zum Teil verwickelter gestalten sich die Verhältnisse bei den Oxazin-, Thiazin- und Azinfarbstoffen; so ist beim Safranin z. B. das 1säurige Salz rot, das 2säurige blau; dann geht die Farbe über Grün in Rotbraun (mit Oleum) über. Jeder Farbe entspricht eine Salzstufe, wobei die Salzbildung an der auxochromen Aminogruppe Farberhöhung, an dem chromophoren Azinstickstoff dagegen Farbvertiefung bedingt (*B.* **41**, 2343 [1908]), allerdings sich auch die chinoide Form ändern kann (*B.* **46**, 2802 [1913]). Auf Salzbildung an der Azogruppe beruhen wohl die charakteristischen Färbungen, die Azofarben mit *konz.* Schwefelsäure geben, und die zu ihrer Erkennung dienen können; vgl. darüber *B.* **48**, 1933 [1915]; **50**, 850 [1917].

Aber auch Körper, welche keine *N*-Atome enthalten, wie Triphenylcarbinole, Dibenzalaceton u. s. w., geben mit *konz.* Schwefelsäure charakteristische Färbungen, die man als Halochromie bezeichnet und die entweder durch eine besondere Valenz (Carboniumvalenz) bedingt sind (*B.* **35**, 3021 [1902]; **38**, 574 [1905]) oder durch chinoide Umlagerung erklärt werden können (*B.* **40**, 1847 [1907]) oder schließlich auch auf der Bildung von Oxoniumsalzen beruhen. Die Bildung solcher muß wohl in der Anthrachinonreihe angenommen werden, wo z. B. Chrysazin und Anthrarufin in *konz.* Schwefelsäure unter Borsäurezusatz rhodaminartige Lösungen ergeben, die zur Erkennung dieser Verbindungen benutzt werden können.

Bei Ersatz des *H*-Atoms der *OH*-Gruppe durch Metalle tritt bei den Hydroxylverbindungen der Chromogene stets eine Vertiefung der Farben ein. Pikrinsäure ist fast weiß, die Pikrate sind gelb bis orange; Alizarin ist orange, die Alizarinate blau, violett, rot, bordeaux u. s. w., je nach der Natur des Metalls. Ob hierbei Veränderung der Struktur im Sinne der nachstehenden Formeln stattfindet, wie von einigen Chemikern behauptet wird, ist durchaus noch nicht erwiesen.



Durch Acylierung wird der auxochrome Charakter der Hydroxylgruppe bedeutend herabgedrückt; durch Alkylierung die Farbstärke vielfach vergrößert, ohne daß eine wesentliche Farbänderung stattfindet (Chrysophenin; Aminoazo-o-anisol u. s. w.).

Manche Farbstoffe (Alizarin, die Farbhölzer u. s. w.) besitzen nicht die Eigenschaft, die Fasern direkt anzufärben, oder geben bei direkter Färbung nur ganz unechte Töne. Färbt man sie aber auf Fasern auf, die mit gewissen Metalloxyden beladen oder, wie man sich färberisch ausdrückt, „vorgebeizt" worden sind, so erhält man äußerst intensive und echte Färbungen. Die Bedingungen, unter welchen die Farbstoffe zu „Beizfarbstoffen" werden, sind in der Anthrachinonreihe von LIEBERMANN und KOSTANECKI und nachher ganz allgemein von letzterem festgestellt worden. Die Beizfähigkeit beruht auf der Nachbarschaft zweier Hydroxylgruppen oder einer Hydroxyl- und einer Carboxylgruppe oder auch der Orthochinonoxim- oder Dioximgruppierung. Befinden sich derartige Gruppierungen in irgend welchem Chromogen, so ist das Resultat ein Beizfarbstoff, bzw. man kann aus jedwedem Chromogen durch Einführung dieser Gruppen in Orthostellung einen Beizfarbstoff machen. Die Regel zeigt keine Ausnahme, wohl aber ziehen unter Umständen Farbstoffe auf Beizen, in denen diese Orthogruppierung nicht vorhanden ist. Manchmal bewirkt die Nachbarschaft nur einer Hydroxylgruppe neben dem Chromophor schon Beizfärbung. In der Anthrachinonreihe sind auch die Verbindungen, die eine Hydroxyl- und eine Aminogruppe in Orthostellung haben, befähigt, Beizen anzufärben. Diese Theorie hat für die Farbenindustrie große Bedeutung erlangt.

Auch auf diesem Gebiete ist eine Fülle bemerkenswerter Tatsachen zu verzeichnen. So färben Alizarin, Purpurin, Flavo- und Anthrapurpurin auf Tonerdebeize rote, auf Chrombeize rotbraune Töne, während 1,2,3-Trioxyanthrachinon (Anthragallol) ein brauner Beizenfarbstoff ist. Dagegen ist das 1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon als Farbstoff wertlos (ebenso wie das Octooxyanthrachinon), während das isomere 1,2,5,8-Derivat (Alizarinbordeaux) wertvoll ist u. s. w.

Nach den jetzigen Ansichten handelt es sich bei Beizenfärbungen um die Bildung von Komplexverbindungen im Sinne der WERNERschen Anschauung (*B.* **41**, 1062 [1908]; PFEIFFER, *B.* **44**, 2653 [1911]; *A.* **398**, 137 [1913]), über deren Formulierung die Ansichten allerdings geteilt sind, in denen aber das Metall einen überragenden Einfluß ausübt, da die Lackfarbe je nach der verwendeten Beize (*Al*, *Cr*, *Fe*, *Cu*, *Ni* u. s. w.) ganz verschiedene Töne aufweist.

Auch die Chromentwicklungsfarben geben zur Bildung von Komplexsalzen Anlaß, ohne daß hiermit notwendigerweise ein Oxydationsvorgang verbunden sei, wie dies z. B. im speziellen Falle des Chromotrops nachgewiesen wurde.

So große Dienste die WITTsche Chromophortheorie und die NIETZKIsche Chinontheorie geleistet haben, so müssen sie dennoch nur als vorläufige Annäherung bezeichnet werden, da sie nicht ganz befriedigen.

In vielen Fällen gestatten sie nicht einmal, die Farbe eines neuen Körpers vorauszusagen oder auffallende Widersprüche zu erklären. Von vielen Beispielen seien nur die folgenden angeführt. Unerklärt bleibt die Tatsache, daß die alkylierten Diaminotriphenylcarbinole grün (Malachitgrün),

die alkylierten Triaminoderivate dagegen violett (Krystallviolett) sind. Als drastisches Beispiel sei auch die Indigogruppe erwähnt; die blaue Farbe des Indigos ist nicht ohne weiteres aus seiner Formel zu ersehen, sie hat auch zu zahlreichen Diskussionen Anlaß gegeben. Auffallend ist auch, daß die mit Indigo isomeren Indirubin und Isoindigo beide rot sind, daß Dehydrindigo gelbrot gefärbt ist u. s. w.

Auf einen Punkt muß ganz besonders hingewiesen werden. Die älteren Theorien beruhen fast ausschließlich auf qualitativen, rein chemischen Methoden. Zwar sind physikalische Methoden von HARTLEY, BALY, KRÜSS, VOGEL, HANTZSCH u. a. m. schon früher gebraucht worden; doch hat sich die neuere spektroskopische Methode durch die Bemühungen von FORMÁNEK, GRANDMOUGIN, KNOP, KEHRMANN, H. E. FIERZ u. a. m. erst neuerdings in größerem Umfange eingeführt. Diese neuere Richtung gestattet zunächst die Farbveränderungen in Zahlen auszudrücken, wodurch die früher rein subjektiven Farbenbezeichnungen durch die Wellenlängen der Absorptionsstreifen festgelegt werden. Hierfür werden im sichtbaren Bezirk des Spektrums die gefärbten Lösungen so weit verdünnt, bis in der Grenzverdünnung die Absorptionsstreifen möglichst schmal, aber doch scharf auftreten. Dann wird die Lage durch mehrfache okulare Messung bestimmt. Dies kann allerdings auch durch photographische Aufnahmen mittels des Spektrographen erfolgen, wie auch die Form des Absorptionsstreifens durch photometrische Messungen ermittelt werden kann; doch muß hier von der Technik der Ausführung selbst abgesehen werden[1].

Besonders wichtig für Konstitutionsbestimmungen sind auch die Aufnahmen der Absorptionsspektren im Ultraviolett geworden, welche insbesondere gestatten, die Spektren der zugrunde liegenden Muttersubstanz zu ermitteln und daher in vielen Fällen weit rascher als die chemische Methode zum Ziele führen (*B.* **46**, 2131, 2802 [1913]; **47**, 1881, 2127, 2976, 3215, 3363 [1914]). Es kann die Einführung der spektroskopischen Methode für das Studium der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution als die wichtigste Neuerung auf diesem Gebiete bezeichnet werden; sie eröffnet eine zweite fruchtbare Periode, die bei weitem noch nicht abgeschlossen ist. Von einer Darstellung des bereits vorliegenden Materials muß hier abgesehen werden, da dies in kurzem Rahmen kaum möglich ist. Bis jetzt kann zwischen den auftretenden Absorptionsstreifen und den aktiven Gruppen ein näherer Zusammenhang noch nicht ermittelt werden, obgleich in gewissen Farbstoffklassen (z. B. Triphenylmethanfarben) jeder aktiven, auxochromen Gruppe ein Streifen zu entsprechen scheint.

In letzter Linie ist die Farbigkeit durch Schwingungen der Elektronen verursacht, welche nach dem Prinzip der Resonanz, für Wellen bis zu 800 $\mu\mu$, zur selektiven Lichtabsorption führen. Auch die Fluorescenz, die bei fluophorer Ringbildung (Oxazine, Thiazine, Pyronine, Acridine u. s. w. siehe *Ztschr. physikal. Chem.* **24**, 468 [1897]) besonders kräftig ist, wird durch die Elektronen bewirkt, die einen Teil des einfallenden Lichtes in solches anderer Wellenlänge und meist größerer Wellenlänge umwandeln und ausstrahlen (STOKES). Mit STARK nimmt man vielfach an, daß die Valenzelektronen in absorbierenden und fluorescierenden Verbindungen gelockert sind; Absorption und Fluorescenz sind elektromagnetische Erscheinungen, also nicht chemischen Ursprungs, für die in letzter Linie schließlich der Physiker die endgültige Lösung bringen wird.

Technisches. Der erste künstliche Farbstoff, der in der Industrie Verwendung fand, war die Pikrinsäure.

Diese war schon 1771 von WOULFE durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, dann auf Seide (WELTER, 1799, daher WELTERs Bitter), auf Harze und verschiedene andere Naturprodukte erhalten worden. LAURENT stellte sie im Jahre 1842 aus dem Steinkohlenteerphenol dar und machte sie auf diese Weise leicht zugänglich. GUINON in Lyon gebührt das Verdienst, sie im Jahre 1849 in die Seidenfärberei eingeführt zu haben. Sie diente zum Gelbfärben und in Verbindung mit pflanzlichen Farbstoffen zur Herstellung von Mischnuancen, sog. Modetönen. Die Pikrinsäure fand auch bald in der Wollfärberei eine ausgedehnte Verwendung; sie wurde daher früher in sehr bedeutendem Maße für die Färberei dargestellt. Im Jahre 1855 wurde das von PROUT entdeckte und 1838 von LIEBIG und WÖHLER eingehend untersuchte Murexid von den Gebrüdern DEPOUILLY in die Färberei der Wolle und Seide eingeführt. Ein Jahr später gelang es CH. LAUTH, passende Befestigungsmethoden für die Baumwollenfärberei und den Baumwollendruck auszuarbeiten.

Im Jahre 1856 machte W. H. PERKIN seine grundlegende Erfindung: durch Oxydation des Anilins mit Kaliumbichromat erhielt er sein berühmtes Mauvein. Dank seiner Schönheit, die alle damals bekannten Violett bei weitem übertraf, erwarb es sich bald die Gunst der Färber und Drucker und fand eine ausgedehnte Anwendung, nachdem es schon im Jahre 1857 dem genialen Erfinder gelungen war, die technischen Schwierigkeiten der Darstellung, die sich als sehr erheblich erwiesen, zu überwinden. Um die gleiche Zeit ungefähr (1856) hat NATANSON die Bildung eines roten Nebenprodukts beim Erhitzen von Anilin mit Äthylenchlorid beobachtet, und 2 Jahre später hat A. W. HOFMANN das gleiche Nebenprodukt bei der Herstellung von Triphenylguanidin aus Anilin und Tetrachlorkohlenstoff festgestellt. In das Jahr 1859 fällt die bahnbrechende und technisch wichtige Beobachtung von VERGUIN, daß durch Erhitzen von toluidinhaltigen Handelsanilinen mit Metallchloriden (insbesondere Zinntetrachlorid) eine an Farbstoff reiche Schmelze

---

[1] Vgl. J. FORMÁNEK und E. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe, I (Berlin 1908); für die Technik im Ultraviolett, Bd. II, Lfg. III (Berlin 1926).

entsteht. Das Verfahren wurde am 8. April 1859 von den Lyoner Seidenfärbern RENARD FRÈRES und FRANC in Frankreich patentiert und der Farbstoff als Fuchsin in den Handel gebracht. Für seine Herstellung wurde 1860 von MEDLOCK, GIRARD und DE LAIRE und NICHOLSON die Arsensäure als Oxydationsmittel eingeführt und 1869 durch COUPIER das Nitrobenzolverfahren verwendet, welches bereits seit 1867 zur Indulinschmelze aus Aminoazobenzol und Anilin diente.

Das Fuchsin erregte noch mehr als das PERKINsche Violett allgemeines Aufsehen und veranlaßte zahlreiche Chemiker, sich mit dem Anilin und seinen Verwandlungsprodukten zu beschäftigen. Von diesem Jahr an nahm die Industrie der künstlichen Farbstoffe einen schnellen und ungeahnten Aufschwung. Die Anilinviolett und -blau von GIRARD und DE LAIRE (1861), das Korallin von JULES PERSOZ (gleichzeitig auch von KOLBE und SCHMITT entdeckt), das Phosphin von NICHOLSON (1862), das Aldehydgrün von CHERPIN, die HOFMANNschen Violett und das Jodgrün, das Methylviolett von LAUTH stammen aus den Jahren 1860—1866.

Die Färber und Zeugdrucker hatten so eine große Anzahl neuer Farbstoffe zu ihrer Verfügung, die an Glanz und Schönheit die älteren bei weitem übertrafen und zugleich in ihrer Anwendung sich durch große Einfachheit auszeichneten. Leider waren alle diese Farbstoffe wenig lichtecht, und deshalb kam man, wenigstens wenn es sich um Qualitätsware handelte, doch vielfach auf die alten natürlichen Farbstoffe zurück. Aus jener Zeit stammt auch das damals, aber jetzt durchaus nicht mehr berechtigte Mißtrauen gegen die sog. „Anilinfarbstoffe" und die künstlichen Farbstoffe im allgemeinen. Im weiteren Verlauf dieser geschichtlichen Betrachtung werden wir aber sehen, daß es den Chemikern gelungen ist, nicht nur die wichtigsten und echtesten natürlichen Farbstoffe, Alizarin und Indigo, künstlich, synthetisch aufzubauen, sondern daß sie auch noch eine sehr bedeutende Anzahl von Farbstoffen dargestellt haben, die sich in der Natur nicht vorfinden und von denen manche, was Echtheit anbetrifft, ihre natürlichen Vorbilder bei weitem überflügeln.

Aus dem Jahre 1863 stammt das erste wirklich praktische Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf der Faser. CRACE CALVERT, WOOD und WRIGHT u. a. hatten es auch schon erhalten, aber es war ihnen nicht gelungen, ihm eine wirklich im großen ausführbare Verwendungsform zu geben. Die LIGHTFOOTsche Methode, auf der gleichzeitigen Anwendung von Chloraten und Kupfersalzen basierend, wird in der 1864 von CH. LAUTH angegebenen Ausführung auch jetzt noch im allergrößten Maßstabe angewendet. Das gleiche gilt von dem ebenfalls 1863 von CORDILLOT entdeckten Prussiatverfahren, dem PRUD'HOMME seine jetzige Form gegeben hat.

Das Phenylenbraun (Manchester-, Bismarckbraun) und das Binitronaphthol (MARTIUS-Gelb) kamen in den Jahren 1863—1864 auf den Markt. Das Naphthazarin, ein wertvoller und echter Beizenfarbstoff, schon im Jahre 1861 von ROUSSIN entdeckt, kam zu technischer Bedeutung erst viel später, im Jahre 1887, da R. BOHN die glückliche Idee hatte, es in die Bisulfitverbindung zu verwandeln und mittels Chrombeize zu befestigen. Die Jahre 1868—1869 sind für die Geschichte der künstlichen Farbstoffe von hervorragender Bedeutung. GRAEBE und LIEBERMANN teilten 1868 der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit, daß das Alizarin ein Derivat des Anthracens sei und nicht des Naphthalins, wie man bis dahin angenommen hatte, und daß es die Zusammensetzung eines Dioxyanthrachinons habe. Am 11. Januar 1869 gaben sie weiter an, daß es ihnen gelungen sei, das Alizarin künstlich, vom Anthracen ausgehend, darzustellen, und einige Monate später veröffentlichten sie ihr Verfahren „Behandeln des Dibromanthrachinons mit schmelzendem Alkali"[1]. Zusammen mit CARO fanden sie bald darauf, daß man statt des Bromderivats die Sulfosäure anwenden kann, und hierdurch wurde dem Verfahren eine praktische, im großen ausführbare Form gegeben. PERKIN machte gleichzeitig dieselbe Entdeckung. Die Industrie des künstlichen Alizarins entwickelte sich schnell in Deutschland sowohl

---

[1] Das aus ms.-Dibromanthracentetrabromid hergestellte Dibromanthrachinon war das 2,3-Derivat; es ergibt bei der Kalischmelze durch Umlagerung Alizarin (GRANDMOUGIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* 173, 717 [1921]). Dagegen ist das durch direkte Bromierung des Anthrachinons erhaltene Dibromderivat wohl das 2,6-(2,7-)Isomere, bei der Kalischmelze muß wohl Flavo- oder Anthrapurpurin erhalten worden sein.

wie in England, und nach kaum 10 Jahren war der Krapp durch das künstliche Konkurrenzprodukt sozusagen vollständig ersetzt worden (Bd. I, 196). Die Synthese ergibt nicht nur die beiden im Krapp enthaltenen Farbstoffe, das Alizarin und das Purpurin, sondern auch noch 2 Isomere dieses letzteren, das Anthra- und das Flavopurpurin, welche ebenso wie das Alizarin in erheblichem Maßstabe fabriziert werden. Hierbei blieb man jedoch nicht stehen. Durch Behandeln des Alizarins mit Braunstein und Schwefelsäure erzeugte DE LALANDE das Purpurin (1874); mit salpetriger bzw. Salpetersäure erhielt man ein Orange, das Nitroalizarin (ROSENSTIEHL, 1875; CARO 1876) und aus diesem dann weiter ein Alizarinblau (PRUD'HOMME 1877), dessen Konstitution GRAEBE 1879 aufklärte.

Im Jahre 1874 kam das von CARO hergestellte Eosin in den Handel, und hierdurch erfuhren die von BAEYER schon 1871 aufgefundenen Phenolfarbstoffe (Phthaleine) eine technische Verwendung wie später auch das 1871 entdeckte Cörulein, welches durch Bisulfit löslich gemacht wird (PRUD'HOMME); 1876 führte WITT das Chrysoidin bei der Firma WILLIAMS, THOMAS & DOWER, ROUSSIN die sulfonierten Naphtholfarben „Oranges" bei POIRRIER in die Industrie ein. Das Verfahren von WITT war die erste technische Nutzbarmachung der synthetischen GRIESSschen Methode; die Produkte von ROUSSIN waren dagegen Farbstoffsäuren von bahnbrechend neuem technischen Effekt (vgl. Azofarbstoffe, Bd. II, 29, sowie *B.* **49**, 1763 [1916]).

1878 entdeckten O. und E. FISCHER das Pararosanilin und zeigten seine Beziehungen zum Triphenylmethan. Im gleichen Jahre fand O. FISCHER das Malachitgrün, für das DOEBNER kurze Zeit später eine neue Darstellungsmethode angab. Um dieselbe Zeit stellte MELDOLA aus Nitrosodimethylanilin und β-Naphthol das nach ihm benannte Meldolablau her. CARO erfand das Säurefuchsin, stellte das Methylenblau (1876) dar und fand einen wertvollen roten Azofarbstoff, das Echtrot, das übrigens ROUSSIN auch schon erhalten hatte (1877). 1878 reichte auch PETER GRIESS sein *D. R. P.* 3224 zur Darstellung von Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen und Phenolen ein, das aber keine technisch wertvollen Produkte schützte. Ein neuer technischer Effekt wurde aber durch das von BAUM in den *M. L. B.* aufgefundene Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den Disulfosäuren des β-Naphthols erzielt (*D. R. P.* 3229) und durch diese epochemachende Erfindung der Weg zu einer Anzahl scharlachroter Wollfarbstoffe (Ponceaux) erschlossen, welche die Cochenille in den folgenden Jahren aus der Wollfärberei verdrängten. Den Höchster Ponceaux folgt 1879 der von NIETZKI hergestellte Biebricher Scharlach als erster Disazofarbstoff. Im gleichen Jahre entdeckte CARO das wichtige Naphtholgelb S.

Durch die Entwicklung der Azofarbenindustrie wurde die Herstellung zahlreicher Zwischenprodukte nötig; besondere Wichtigkeit erlangten für die Herstellung derselben die Sulfurierung und die Alkalischmelze. Von den wichtigsten Daten auf diesem Gebiete seien nur die folgenden erwähnt. Das Naphthalin entdeckte GARDEN 1819, das Benzol 1825 FARADAY, das Anthracen DUMAS und LAURENT 1832. Das Nitrobenzol erhielt zuerst MITSCHERLICH 1834; es wurde technisch von MANSFIELD 1847 und 1848 von COLLAS in Paris hergestellt, nachdem A. W. HOFMANN das Benzol im Steinkohlenteer nachgewiesen hatte. Demselben Forscher verdankt man, 1843, die Untersuchung über Anilin, welches seit 1860 (BÉCHAMP-BRIMMEYER) fabriziert wird. Das Nitronaphthalin erhielt 1835 LAURENT, das α-Naphthylamin ZININ 1842, während das isomere β-Naphthylamin erst 1876 von LIEBERMANN entdeckt wurde. Die Naphthalinsulfosäure gewann zuerst FARADAY 1823, die Benzolsulfosäure MITSCHERLICH 1834, die Sulfanilsäure GERHARDT 1843, die Naphthionsäure LAURENT 1849. Die wichtige Alkalischmelze von Sulfoderivaten zu Phenolen stammt (1867) von WÜRTZ, KEKULÉ und DUSART; sie dient zur Herstellung des Phenols (1834 im Steinkohlenteer durch RUNGE entdeckt), des von SCHAEFFER entdeckten β-Naphthols (1866), der wichtigen Aminonaphthole und Aminonaphtholsulfosäuren: γ-, H-, S-, J- u. s. w., von Resorcin, Dimethyl-m-aminophenol u. a. m. Von weiteren Erfindungen seien kurz noch erwähnt: das α-Naphthol durch GRIESS 1866, das Benzidin durch ZININ 1864, das Diphenylamin durch A. W. HOFMANN, 1864, das Dimethylanilin durch LAUTH, 1867, die Salicylsäure (1839 durch PIRIA) aus Phenol nach KOLBE, 1869 u. s. w.

1880 gelang es A. BAEYER, den Indigo auf verschiedene Weise aus der Zimtsäure zu erhalten. Die *BASF* erwarb das betreffende *D. R. P.* 11857 vom 19. März 1880 und hat es sich angelegen sein lassen, die Verfahren (o-Nitrophenylpropiolsäure)

in die Praxis zu übertragen, allerdings immer in sehr kleinem Maßstabe wegen der schwierigen Beschaffung der Ausgangsmaterialien (s. Indigoide Farbstoffe).

Das Jahr 1881 brachte die Entdeckung der Indophenole durch den Koloristen H. KÖCHLIN und O. N. WITT, der Gallocyanine von KÖCHLIN und die technisch wichtige Darstellung der wasserlöslichen Natriumbisulfitverbindung des PRUD'HOMMEschen Alizarinblaus durch H. BRUNCK.

Anfang der Achtzigerjahre führte AD. KERN das Phosgen zum Aufbau von Farbstoffen ein. Als erster Phosgenfarbstoff erschien 1883 das Krystallviolett, hergestellt von KERN und CARO, dem alsbald der von den gleichen Chemikern gewonnene, wertvollste, gelbe, basische Farbstoff, das Auramin, folgte. Eine für die Industrie der Baumwollfarbstoffe außerordentlich wichtige Neuerung brachte das folgende Jahr 1884. BÖTTIGER fand nämlich den ersten Azofarbstoff, das Kongo, der Baumwolle direkt färbt. Der Wert dieser im *D. R. P.* 28753 niedergelegten Erfindung wurde zuerst von der *Agfa* erkannt, und das Hauptinteresse der Farbstofftechnik galt während der folgenden Jahre hauptsächlich diesen „substantiven" Azofarbstoffen. Dasselbe Jahr brachte die von JOHANN WALTER gemachte Beobachtung, daß durch Einwirkung von Alkali auf p-Nitrotoluolsulfosäure ein gelber, direktziehender Farbstoff entsteht, der als Vorläufer der Stilbenfarbstoffe Wichtigkeit besitzt.

Das folgende Jahr brachte die von PFAFF, SCHULTZ (*Agfa*), DUISBERG (*Bayer*) aufgefundenen Benzopurpurine, das von ZIEGLER hergestellte gelbe Tartrazin und das wertvolle, von HOFFMANN und WEINBERG aufgefundene Naphtholschwarz. Zahlreiche substantive Azofarbstoffe, wie Benzazurin (DUISBERG), Brillantkongo (PFAFF und KRÜGENER), wurden 1886 hergestellt. Das Jahr 1887 brachte das Primulin durch GREEN und die durch Diazotieren der gefärbten Faser und darauffolgendes Entwickeln hergestellten Ingrainfarben. Diese Erfindung ist deshalb grundlegend, weil sie den Ausgangspunkt für die waschechten Azofarben, wie die Diazofarben, Diazolichtfarben, die Naphthogen-, Sambesi- und Rosanthrenfarben, bildete. Hier sei auch der Erzeugung lichtechter Azofarben, vornehmlich der Benzolichtfarben (*Bayer*), gedacht und der Einführung der J-Säure in die Azofarbentechnik. Die Auffindung von Rhodamin durch CÉRÉSOLE (*BASF*), von Alizarinschwarz S durch BOHN (*BASF*) fallen in das gleiche Jahr. In der Gruppe der Triphenylmethanfarben war die Entdeckung des alkaliechten Patentblaus durch HERMANN, 1888, epochemachend, obgleich der Grund dieser Echtheit erst später erkannt (SUAIS, SANDMEYER, 1896) und dann durch Verwendung der o-Benzaldehydsulfosäure weitgehend ausgenutzt wurde. Ebenfalls von großer technischer Wichtigkeit war die Einführung des Formaldehydes in die Farbstofftechnik (1889); sie führte zur Synthese des Pyronins, gewisser Acridinfarbstoffe, des Neufuchsins, des Formylvioletts und verschiedener Beizenfarbstoffe der Aurinreihe.

1888 begann eine neue Periode auf dem Gebiet der Anthrachinonfarbstoffe. R. BOHN (*BASF*) entdeckte durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau das Alizaringrün und Alizarinindigoblau, und 1889 stellte R. E. SCHMIDT (*Bayer*) nach der gleichen Reaktion, aber ganz unabhängig, aus Alizarin das Alizarinbordeaux sowie (1890) Alizarincyanin her, dem 1891 das von BOHN (*BASF*) hergestellte Anthracenblau folgte. Eine neue Richtung im Gebiete der Anthrachinonfarben wurde einige Jahre später durch die Entdeckung des Alizarinsaphirols (R. E. SCHMIDT, 1897) eingeleitet, dem bald eine Reihe grüner, blauer, roter, violetter saurer Wollfarbstoffe folgten, die außer guter Lichtechtheit auch eine außerordentliche Lebhaftigkeit besitzen können (Alizarinuranol z. B.).

Das Jahr 1889 brachte ferner einen wertvollen Azofarbstoff für Wolle, das von LAUCH und KREKELER (*Bayer*) hergestellte Diamantschwarz F, welchem später weitere Chromentwicklungsfarben folgten, die die Echtwollfärberei wesentlich vereinfachten und umwälzten. Das Indoinblau wurde 1891 von JULIUS (*BASF*) aufgefunden.

Zu Beginn der Neunzigerjahre erschien auf dem Markte eine neue Klasse von Farbstoffen, die sog. Schwefelfarbstoffe, deren Vorläufer das von CROISSANT und BRETONNIÈRE (1873) durch Erhitzen von Sägemehl u. s. w. mit Schwefelnatrium hergestellte Cachou de Laval war.

Zwanzig Jahre später (1893) griff VIDAL diese Methode wieder auf und wandte sie auf wohldefinierte organische Substanzen an. Aus p-Aminophenol und Schwefelnatrium entstand das Vidalschwarz, dessen Erscheinen außerordentliches Aufsehen erregte. Infolge der einfachen Herstellung, Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium, wurde dieses neu erschlossene Gebiet von allen Seiten bearbeitet. Die bisherige zielbewußte Forschung auf dem Farbstoffgebiet wurde aufgegeben und alle möglichen Körper „geschwefelt“, so daß in kurzer Zeit über 500 *D. R. P.* über Schwefelfarbstoffe vorlagen. Einer der wichtigsten Farbstoffe war das von KALISCHER 1897 aufgefundene Immedialschwarz (*Cassella*) und sein blaues Umwandlungsprodukt, das Immedialblau. Ein außerordentlich wichtiger Fortschritt wurde 1900 durch PRIEBS und KALTWASSER erzielt, indem sie zeigten, daß an Stelle des Schmelzens oder Backens ein Kochen des Ausgangsmaterials in wässeriger Lösung mit Schwefel und Schwefelnatrium vorgenommen werden kann. Auf diese Weise entstand aus Dinitrophenol das wertvollste Produkt der ganzen Farbstoffklasse, das Schwefelschwarz (*Agfa*). Bald wurde unter Benutzung dieser Methode und anderer Ausgangsmaterialien das Immedialreinblau (*Cassella*) von A. WEINBERG und R. HERZ (1901) als erster wertvoller blauer Schwefelfarbstoff hergestellt. Durch Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien gelang es im Laufe der Zeit, gelbe, braune, bordeauxfarbige und grüne Schwefelfarbstoffe (durch Zusatz von Kupfersalzen, LEPETIT) herzustellen. Als wichtigster Fortschritt auf diesem Gebiete ist das von HAAS und HERZ 1910 hergestellte Hydronblau (*Cassella*) zu betrachten, das indigoähnliche Nuancen liefert und wie Indigo aus der Hydrosulfitküpe gefärbt wird.

Als Errungenschaft von größter Bedeutung ist die im Jahre 1897 erfolgte Einführung von Indigo rein (*BASF*) anzusehen.

Die *BASF* hatte, wie bereits oben erwähnt, das BAEYERsche Verfahren (aus Nitrozimtsäure) zur Herstellung von Indigo übernommen; aber die technische Durchführung im großen scheiterte an der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials. Erst nachdem K. HEUMANN 1890 gezeigt hatte, daß aus Phenylglycincarbonsäure durch Verschmelzen mit Alkalien Indoxyl bzw. Indigo entsteht, war an die Herstellung dieses Farbstoffs im großen Maßstabe zu denken. Um die technische Durchbildung des Verfahrens in der *BASF* hat sich insbesondere KNIETSCH große Verdienste erworben. 1901 zeigte dann PFLEGER von der *Scheideanstalt*, daß Phenylglycin bei niederer Temperatur mit Natriumamid zu Indoxyl kondensiert werden kann, ein Verfahren, das von EPTING bei *M. L. B.* eingeführt wurde und seitdem überall (Schweiz, Frankreich, England, Vereinigte Staaten, Italien u. s. w.) Verwendung findet. Das elegante Verfahren nach SANDMEYER dient nur noch zur Herstellung von Isatin; für Indigo selbst ist es zu teuer (vgl. Indigo). Als besonders wertvoll erwiesen sich auch die höher bromierten Indigo, die von ENGI 1907 erfunden wurden und von *Ciba* als Cibablau in den Handel gebracht werden.

Bis zum Anfang dieses Jahrhunderts war der Indigo der einzige Vertreter der Küpenfarbstoffe, abgesehen von dem Indophenol, das nur einen ganz vorübergehenden Erfolg hatte. 1901 fand R. BOHN, daß aus β-Aminoanthrachinon und Ätzkali das blaue Indanthren und das gelbe Flavanthren entstehen, und führte dadurch die Chemie der Küpenfarbstoffe in neue Bahnen. *Bayer* brachte alsbald unter der Bezeichnung Algolfarben einfach konstituierte Anthrachinonderivate, meist Acyl-α-aminoanthrachinone, als Küpenfarbstoffe in den Handel. Gegenwärtig sind wohl alle Farben des Spektrums durch Anthrachinonderivate vertreten. An der wissenschaftlichen Bearbeitung dieses Gebietes haben R. SCHOLL sowie F. ULLMANN Anteil (vgl. Anthrachinonfarbstoffe, Bd. I, 505). 1905 leitete FRIEDLÄNDER die Chemie des Indigos in ganz neue Wege, indem er die schwefelhaltigen Analogen des Indigos und des Indirubins, das Thioindigorot und den Thioindigoscharlach, darstellte und durch *Kalle* in die Technik einführen ließ. Der weitere Ausbau dieser neuen Farbstoffgruppe erfolgte hauptsächlich durch Chemiker von *M. L. B.* und durch ENGI (*Ciba*). Letzterer stellte auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo das Cibagelb 3 G (*Ciba*) her (vgl. Indigoide Farbstoffe).

Von neueren Bestrebungen und Erfindungen seien hier noch erwähnt: die Naphthole AS (von 1913 ab) zur Erzeugung echter Azofarben auf der Faser; die Herstellung komplexer Chrom- und Kupferlacke von Azofarben (Erganonfarben, Neolanfarben [*Ciba*]); die Erfindung der Indigosole (BADER 1923), dann die Farbstoffe für Acetatseide (Ionaminfarben, GREEN und SAUNDERS, 1922) u. a. m.

Die Erzeugung der Küpenfarben (seit 1901), dann der Indigosole, also löslicher Küpenfarben, weiter die Herstellung der Naphthol-AS-Farben für Baumwolle, der Neolanfarben für die Wollfärberei u. s. w. dürfte die neuere Richtung in der Farbenindustrie kennzeichnen, welche Einfachheit der Anwendung mit großer Echtheit der erzielten Färbung zu verbinden trachtet.

Überblickt man die Entwicklung der Teerfarbenindustrie, so lassen sich leicht verschiedene Perioden unterscheiden. In der ersten Periode herrscht ein rein empirisches, allerdings recht erfolgreiches Suchen nach neuen Farbstoffen. Dem empirischen Fund der Farbstoffe folgte ihre Strukturerkenntnis als Frucht der KEKULÉschen Benzoltheorie. Aus dem Einblick in die Struktur entwickelten sich neue Synthesen, welchen die heutige Industrie ihre konstruktive Arbeitsleistung verdankt. Jedoch war auch in dieser zweiten Periode immer noch die Darstellung der Farbstoffe Selbstzweck, ohne besondere Rücksichtnahme auf die Färberei. Erst in der letzten Periode tritt als beeinflussendes Moment der Farbstoffsynthese die wichtige Wechselwirkung zwischen Herstellung und Anwendung der Farbstoffe in den Vordergrund, indem nicht nur eine Erhöhung der Echtheitseigenschaften, sondern auch eine Vereinfachung in der Anwendung der neuen Farbstoffe erstrebt wird.

Will man durch Zahlen ein ungefähres Bild der auf diesem Gebiete geleisteten Arbeit veranschaulichen, so sei erwähnt, daß von 1877 bis 1914 etwa 10 000 *D. R. P.* für Farbstoffe und Zwischenprodukte genommen worden sind, in denen schätzungsweise mindestens 50 000 Farbstoffe beschrieben sind. Davon kommen etwa 1000 in den Handel (etwa 10 000 Handelsmarken entsprechend). Von den 1000 Eigenfarben sind etwa 30 durch französische, ebenso viele durch englische, 150 durch Schweizer und 700 durch deutsche Chemiker aufgefunden worden.

Wirtschaftliches. Die Industrie der künstlichen Farbstoffe ist zwar zuerst in England und Frankreich entstanden, faßte aber nach der Entdeckung des künstlichen Alizarins durch GRAEBE und LIEBERMANN (1868) alsbald in Deutschland Fuß und entwickelte sich hier außerordentlich rasch und glänzend. Der große Aufschwung der deutschen Farbenindustrie macht sich ganz besonders bemerkbar vom Jahre 1877 ab. Damals trat nämlich das deutsche Patentgesetz in Kraft, durch welches nicht das neue Produkt, wie dies in Frankreich der Fall ist, sondern nur das bestimmte, zu seiner Darstellung angewendete Verfahren unter Schutz gestellt wird. Es ist zweifellos, daß dieses Gesetz in wohltätigster Weise nicht nur auf die Farbstoffindustrie, sondern ganz allgemein auf die chemische Industrie gewirkt hat.

Von dieser Zeit an macht die Entwicklung der Farbstoffindustrie in Deutschland Riesenfortschritte, während sie in den übrigen Industrieländern, mit Ausnahme der Schweiz, immer mehr zurückgeht, so daß im Jahre 1913 geradezu von einer Hegemonie der deutschen Farbstoffindustrie gesprochen werden kann. Diese Entwicklung kann aus folgender Übersicht ersehen werden, welche den Wert der Eigenproduktion (in Million. M.) der wichtigsten erzeugenden Länder verzeichnet.

Jahr	Deutschland	England	Frankreich	Schweiz	Vereinigte Staaten
1878	45	9	5	3	–
1895	100	–	–	12	–
1905	180	–	–	16	–
1913	280	5	3,5	20	8

Hierbei handelt es sich nur um die Eigenproduktion; tatsächlich wurden in Frankreich, England und in den Vereinigten Staaten in den Filialen deutscher Firmen, mittels von Deutschland eingeführter Zwischenprodukte, erhebliche Mengen Farbstoffe hergestellt. Während die Eigenproduktion Frankreichs z. B. 1912 nur etwa 1500 *t* im Werte von 3,5 Million. M. betrug, wurden für etwa 14 Million. M. Farbstoffe mittels aus Deutschland eingeführter Zwischenprodukte (Wert etwa 6 Million. M.) hergestellt, außerdem für etwa 5,6 Million. M. fertige Farbstoffe aus Deutschland und der Schweiz importiert (2000 *t*), so daß der Gesamtkonsum etwa 9500 *t* im Werte von 23 Million. M. betrug.

Wird diese sekundäre Produktion berücksichtigt, so ergeben sich nach PRATT[1] folgende Schätzungen für 1913:

[1] Vgl. THOMAS H. NORTON: Artificial Dyestuffs used in the United States. Washington 1916.

Land	Wert in Million. M.	%	Land	Wert in Mill. M.	%
Deutschland	287,8	74,1	Österreich	6,3	1,6
Schweiz	28,2	7,0	Rußland	4,2	1,1
England	25,2	6,5	Belgien	2,1	0,6
Frankreich	21,0	5,4	Niederlande	0,8	0,2
Vereinigte Staaten	12,6	3,3	Andere Länder	0,8	0,2

Es kann der Gesamtverbrauch der künstlichen Farbstoffe 1913 auf etwa 150 000 *t* im Werte von 385 Million. M. geschätzt werden; außerdem wurden noch etwa 50 Million. M. Naturfarbstoffe verwertet, so daß der Weltverbrauch insgesamt etwa 440 Million. M. betrug. Da der Wert der veredelten Textilmaterialien damals auf 40—45 Milliarden M. eingeschätzt wurde, ist es interessant hervorzuheben, daß dem Werte nach die gebrauchten Farbstoffe nur etwa 1% der gefärbten und bedruckten Ware ausmachten.

Der annähernd 150 000 *t* erreichende Farbstoffkonsum verteilte sich etwa wie folgt in den verschiedenen Ländern:

Land	Farbstoffverbrauch (in *t*)	Wert abgerundet (in Million. M.)	Land	Farbstoffverbrauch (in *t*)	Wert abgerundet (in Million. M.)
England	19 000	50	Schweiz	1 000	3
Deutschland	15 000	36	Vereinigte Staaten	26 000	65
Rußland	10 000	25	China	25 000	62
Frankreich	9 500	23	Indien	8 000	20
Österreich-Ungarn	8 000	20	Japan	5 000	15
Italien	7 300	18	Sonstige Länder	17 000	45

Bezüglich der verschiedenen Farbstoffgruppen kann man die folgenden ungefähren Schätzungen machen: Azofarben 60 000 *t* (Mittelwert etwa 1,5—2,5 M. pro 1 *kg*); Indigo (100%) 8000 *t* (8 M. pro *kg*); Schwefelschwarz 15 000 *t* (1,5 M. pro 1 *kg*); andere Schwefelfarben: 5000 *t* (Mittelwert 2,5 M. pro 1 *kg*); Anthracenfarben 9000 *t* (davon 3000 *t* Alizarin; Mittelwert 6—8 M. pro 1 *kg*); Anilinfarben: 10 000 *t* (Mittelwert 4—5 M pro 1 *kg*).

Um die Vorherrschaft der deutschen Industrie in der Vorkriegszeit nochmals zu betonen, seien noch die folgenden Daten angeführt. Im einzelnen betrug die deutsche Ausfuhr an Teerprodukten und Zwischenprodukten der Teerfarbenindustrie, die zum Teil, wie schon erwähnt, in verschiedenen Ländern auf Farbstoffe weiterverarbeitet wurden, im Jahre 1913:

Teerprodukte und Halbfabrikate:	Menge in *t*	Wert in 1000 M.
Benzol und andere leichte Kohlenteeröle und Kohlenwasserstoffe	41 288	9916
Anthracen-, Carbol-, Kreosot- und andere schwere Steinkohlenteeröle	131 525	7136
Naphthalin	6 151	648
Phenol	3 602	2880
Anilinöl und Salze des Anilins	7 265	5919
Naphthol und Naphthylamin	3 106	3038
Anthrachinon, Resorcin und andere Steinkohlenteerstoffe	5 950	6272

Die Entwicklung der Ausfuhr Deutschlands an Teerfarben und Zwischenprodukten vollzog sich seit 1900 wie folgt:

Jahr	Anilin- und andere Teerfarbstoffe		Alizarin und Alizarinfarbstoffe		Anilinöl, Anilinsalze		Indigo	
	Menge *t*	Wert 1000 M.	Menge *t*	Wert 1000 M.	Menge *t*	Wert 1000 M.	Menge *t*	Wert 1000 M.
1900	23 781	77 289	8 591	11 167	12 613	11 352	1 873	9 364
1905	36 570	100 654	9 339	15 532	19 421	23 888	11 165	25 721
1910	49 997	125 790	9 220	21 279	7 329[1]	7 158	17 564	39 613
1911	52 480	116 507	9 624	19 647	7 485	7 238	21 618	41 830
1912	59 696	133 764	11 589	23 639	7 559	6 549	24 827	45 216
1913	64 288	142 079	11 040	21 573	7 265	5 919	33 353	53 323

Von den 21 deutschen Farbenfabriken waren 1914 die wichtigsten: *BASF*, *M. L. B.*, *Bayer*, *Cassella*, *Agfa*, *Griesheim*, *t. Meer*, *Kalle*, welche ein Nominalkapital von 235,5 Million. M. besaßen und seit 1906 bereits zwei Gruppen bildeten: *Agfa-BASF-Bayer* und *Cassella-M. L. B.-Kalle*, wodurch eine gewisse Konzentration in der Farbstofferzeugung schon in der Vorkriegszeit erzielt worden war.

[1] Der Rückgang der Ausfuhr ist nur scheinbar und erklärt sich aus der neuen Anordnung des Deutschen Zolltarifs seit 1. März 1906 (s. oben die Ausfuhr von 1913).

Unter den übrigen Erzeugern von Farbstoffen nahm vor dem Kriege die Schweiz die zweite Stellung ein. Die Ausfuhr betrug seit 1890, wie folgt:

Jahr	Menge 1000 *dz*	Wert 1000 Fr.	Jahr	Menge 1000 *dz*	Wert 1000 Fr.
1890	13,4	8 925	1910	69,8	25 415
1895	24,7	14 598	1911	70,8	25 493
1900	31,2	15 343	1912	73,3	25 754
1905	53,0	20 014			

Infolge des Weltkrieges trat eine tiefgreifende Umwälzung ein. Das Aussetzen der deutschen Ausfuhr bewirkte zunächst erhebliche Farbstoffnot bei den alliierten Mächten, die sich durch eine enorme Preissteigerung der vorhandenen Lagerbestände äußerte. Die Gründung von Fabriken für rauchloses Pulver und für Explosivstoffe gab die Anregung, diese nach Schluß der Feindseligkeiten für die Farbstoffherstellung umzustellen, da die innige Verkettung beider Industrien ganz besonders drastisch erkannt wurde. Außerdem wurden schon während des Krieges mit staatlicher Beihilfe in Frankreich die COMPAGNIE NATIONALE DES MATIÈRES COLORANTES 1917 gegründet, während in England etwa zur selben Zeit die BRITISH DYESTUFFS CORP. entstand, andererseits die noch bestehenden Werke unterstützt und erweitert. Auch in den Vereinigten Staaten entstanden zahlreiche Werke, welche die Farbstofferzeugung betrieben, während unterdessen die schweizerische Industrie von den Alliierten weitgehend in Anspruch genommen wurde.

Es würde viel zu weit führen, die weitere Entwicklung der Farbstoffindustrie in den Verbundstaaten während der Kriegszeit und in der Nachkriegszeit, wenn auch nur in knappen Zügen, schildern zu wollen. Soviel sei nur hervorgehoben, daß das vorgesteckte Ziel nach Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten erreicht wurde, sowohl vom technischen als auch vom finanziellen Standpunkt, wobei allerdings die Bedingungen des Friedensvertrages, welche deutsche Farbstofflieferungen als Kriegsentschädigung verlangten, in Verbindung mit Farbstoffeinfuhrverboten der bereits erzeugten Farbstoffe, die Entwicklung der Farbstoffindustrie der alliierten Mächte wesentlich förderten[1]. Die für 5 Jahre geltende Friedensklausel wurde durch den Vertrag von London 1924 erneuert, ist aber seit 15. April 1928 erloschen, so daß der Farbstoffhandel, soweit er nicht durch die besonderen hohen Zollsätze der alliierten Mächte beeinträchtigt wird, allgemein frei geworden ist.

Wir stehen also vor der Tatsache, daß Frankreich, England und die Vereinigten Staaten selbständige Farbstoffproduzenten geworden sind und weit mehr erzeugen als dem Innenkonsum entspricht, so daß sie gewisse Farben (insbesondere Indigo) in erheblichen Mengen exportieren, wodurch sich vor allem in Ostasien ein lebhafter Konkurrenzkampf entwickelt hat. Naturgemäß ist die deutsche Produktion und der Exporthandel entsprechend zurückgegangen, wie aus folgender Tabelle ersehen werden kann.

	Deutsche Farbstoffausfuhr (in *t*) 1913	1926	1927	1928
Anilinfarben	64 288	21 167	29 735	30 050
Alizarinfarben	11 040	3 000	4 063	4 537
Indigo	33 353	12 972	15 006	12 123
Gesamt	107 881	37 139	48 804	47 310

Während also die deutsche Ausfuhr 1913 107 881 *t* im Werte von 203,4 Million. M. betrug, ist sie 1927 auf 48 804 *t* zurückgegangen, die allerdings einen Wert von 220 Million. M. repräsentieren, da der Preis der Farbstoffe sich seit 1913 etwas mehr als verdoppelt hat.

Die Veränderungen, die sich in der Farbstoffindustrie der verschiedenen Länder vollzogen haben, können aus folgender Zusammensetzung ersehen werden, welcher zum Vergleich die Daten von 1913 beigefügt sind.

Jahr	Farbstoffproduktion (in *t*) der wichtigsten Industrieländer: Deutschland	Vereinigte Staaten	England	Frankreich	Schweiz
1913	125 000	3 300	2 000	1 500	8 000
1920	47 000	28 000	23 000	7 350	10 500
1921	53 000	17 700	7 000	5 850	4 900
1922	92 682	29 000	9 300	8 068	5 000
1923	65 940	42 150	11 250	10 970	5 500
1924	72 435	30 900	14 950	14 967	6 000
1925	75 000[2]	38 960	14 810	15 000	6 000
1926	–	39 590	13 630	15 590	7 000
1927	75 000[2]	42 750	17 800	12 500	8 500

Außerdem kommt die Produktion Italiens 1927: 6000 *t* (und 1500 *t* Indigo) und diejenige Japans (angeblich 7800 *t*) hinzu[3], so daß die Weltproduktion insgesamt etwa 175 000 *t* im Werte von 800 Million. M. annähernd betragen dürfte. Seit 5 Jahren ist eine Stabilisierung in der Produktion eingetreten; hervorgehoben muß werden, daß der deutsche Anteil von 88% im Jahre 1913 auf etwa 42% zurückgegangen ist. Allerdings muß betont werden, daß die Produktionskapazität der deutschen Industrie nicht vermindert ist; sie könnte 160 000 *t* jährlich erzeugen, wird also nur zu etwa 45% ausgenutzt. Auch die anderen Länder könnten, wenn auch in geringerem Maße, ihre Produktion

[1] Da ein bestimmter Prozentsatz der deutschen Farbstofferzeugung den Alliierten zukam, war eine Inventur der deutschen Lagerbestände vorgenommen worden. Vgl. Inventaire des Stocks allemands de Matières Colorantes à la date du 15/8/19 édité par L'UNION DES PRODUCTEURS ET DES CONSOMMATEURS POUR LE DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES EN FRANCE, 53, Rue de Chateaudun, Paris (1919). — [2] Schätzungen (abgerundet). Nach *Chem.-Ztg.* 53, 4 [1929] angeblich 80 000 *t*. — [3] Die Produktion Polens wird auf etwa 1500 *t*, der Konsum auf 2500 *t* geschätzt.

erhöhen (die Kapazitätsproduktion der Vereinigten Staaten wird auf 55000 *t* geschätzt); es kann sich aber der Farbstoffverbrauch der Welt nur langsam erhöhen, wenn nicht neue Absatzgebiete oder neue Verwendungen gefunden werden, was kaum zu erwarten ist.

Mit Ausnahme weniger Farben (insbesondere Küpenfarben) werden so ziemlich alle Farben in außerdeutschen Ländern hergestellt, wenn auch die Qualität und die gleichmäßige Lieferung derjenigen der Vorkriegszeit mitunter nachstehen; doch sind auch in dieser Hinsicht große Fortschritte zu verzeichnen. Im allgemeinen hat sich die außerdeutsche Industrie darauf beschränkt, die bereits eingeführten und bewährten Farbstoffe nachzubilden, und so sind bis jetzt wenigstens nennenswerte Neuerungen (Caledonjadegrün der SCOTTISH DYES CO., Duranol- und Ionaminfarben der BRITISH DYESTUFFS CORP. ausgenommen) noch verhältnismäßig selten. Ob in Zukunft darin ein Wechsel eintreten wird, muß natürlich abgewartet werden; immerhin ist z. B. die katalytische Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure (WOHL, GIBBS und CONOVER) eine bemerkenswerte technische Neuerung.

Weiter muß noch die Konzentration hervorgehoben werden, welche die Farbstofferzeuger aller Länder dichter zusammengeschlossen hat. In Deutschland ist es die *I. G.* (Nominalkapital 1100 Million. Goldmark), welche die Farbstofferzeugung monopolisiert, in Frankreich der KUHLMANN-Konzern (Kapital 300 Million. franz. Fr.) im Verein mit der STÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES DE ST DENIS (Kapital 40 Million. franz. Fr.) und einige kleinere Firmen, in England die IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (Kapital 56,1 Million. £), welche die BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD. und die SCOTTISH DYES LTD. absorbiert hat (unabhängig sind noch L. B. HOLLIDAY, CLAYTON, BROTHERTON); in Amerika endlich sind neben verschiedenen Werken der DUPONT-Konzern (Kapital etwa 250 Million. $) hervorzuheben, der von der I. E. DUPONT DE NEMOURS CO. INC. seinen Ausgang nahm. Auch die schweizerischen Firmen (*Ciba, Geigy, Sandoz*) haben sich dichter zusammengeschlossen und besitzen gemeinsame Filialen in England (CLAYTON) und Amerika, und auch in Italien ist eine Konzentration erfolgt (SOC. AN. A. C. N. A. in Cengio, Rho, Mailand), während in Spanien eine gemischte deutsch-spanische Gesellschaft die Farbstofferzeugung bewirken soll[1].

Außerdem sind bereits internationale Abkommen abgeschlossen worden, insbesondere zwischen deutschen, französischen und schweizerischen Produzenten, unter Begrenzung der Absatzgebiete. Unterhandlungen mit dem englischen Konzern sind mehrfach geführt worden, und es dürfte eine internationale Vereinbarung sämtlicher Produzenten wohl zu erwarten sein. Durch ein deutsch-amerikanisches Abkommen ist April 1929 die AMERICAN I. G. (Kapital 60 Million. $) gegründet worden, welche etwa 30% der amerikanischen Farbstoffproduktion kontrolliert.

Daß für die großen chemischen Konzerne die Farbstofferzeugung nur einen geringen Bruchteil der Produktion darstellt, braucht wohl kaum erwähnt zu werden, wie überhaupt die volkswirtschaftliche Bedeutung dieser Industrie gering ist, umsomehr als die Menschheit die Farbstoffe schließlich wohl entbehren könnte. Der Wert dieser Industrie ist mehr ideal, da sie die Entwicklung der organischen Chemie und der organischen Technik bedingt hat, deren höchste Stufe sie mit der Herstellung der synthetischen Heilmittel und der künstlichen Riechstoffe u. s. w. darstellt. Sie benutzt weiter gemeinsam mit diesen Industrien eine Reihe von Zwischenprodukten, wie sie auch enge Verbindungen mit der Erzeugung von plastischen Massen, von Lösungsmitteln, von Vulkanisationsbeschleunigern, von flüssigen Brennstoffen, von Explosivstoffen u. s. w. besitzt; sie gehört zu den sog. Schlüsselindustrien, deren eine große Nation weder im Frieden noch im Kriege entbehren kann.

Literatur: Wissenschaftliches: R. BOHN, Über Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe. *B.* 43, 987 [1910] – H. BRUNCK, Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation. *B.* **33**, Sonderheft, 71 [1900] – J. C. CAIN, The Manufacture of Dyes (unvollendet) 1922. – H. CARO, Über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie. *B.* 25, Ref. 955 [1892]. – Colour Index, London 1922. Meistens Abdruck der Tabellen von G. SCHULTZ. – DAVIDSON, Intermediates for Dyestuffes. 1926. – H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe. Berlin 1926. – J. FORMÁNEK und E. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe. Bd. I, Berlin 1908. – FRIEDLÄNDER, Bd. 1–16. – G. V. GEORGIEVICS, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Farbstoffen. Zürich 1921. – G. V. GEORGIEVICS, Handbuch der Farbenchemie. 1922. – E. GRANDMOUGIN-E. GEORGIEVICS, Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern. I. Teil. Leipzig und Wien 1913. – K. HEUMANN Die Anilinfarben und ihre Verwendung. Braunschweig 1888. – A. W. HOFMANN, E. FISCHER und H. CARO, Nekrolog auf PETER GRIESS. *B.* 24, Ref. 1007 [1891]. – J. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone. Leipzig 1928. – H. KAUFFMANN, Die Auxochrome. Stuttgart 1907. – Kollektiv-Ausstellung der Deutschen Chemischen Industrie auf der Pariser Weltausstellung [1900]. – H. LEY, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911. – MARTINET, Couleur et Constitution chimique. Paris 1924. – F. MAYER, Teerfarbstoffe. Berlin, 1924. - R. MEYER, Die Teerfarbstoffe. 1867–1897. – O. MÜHLHÄUSER, Die Technik der Anilinfarbstoffe. Cotta 1889. – G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers. Braunschweig, 3. Aufl., 1900; 4. Aufl., 1926, Bd. I bearbeitet von E. FERBER. — G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 1914, Bd. II, 1926. – JOH. WALTER, Aus der Praxis der Anilinfarbenindustrie. 1903. – Wirtschaftliches: Census of Dyes, United States Tarif Com. Washington 1925ff., enthaltend sehr eingehendes statistisches Material. – TH. W. DELAHANTY, The German Dyestuffs Industry Depart. of Commerce No 126. Washington 1924. – E. GRANDMOUGIN, L'Essor des Industries Chimiques en France. 2. Aufl. Paris 1919. – H. GROSSMANN, Die neue Interessengemeinschaft in der deutschen Teerfarbenindustrie. Technik und Wirtschaft, Bd. IX, 400–406 [1916]. – ALF. MARCUS, Die großen Chemiekonzerne. Leipzig 1929. – CH. MAYER, L'Industrie Chimique aux Etats-Unis. Montreal 1919. – THOMAS H. NORTON, Artificial Dyestuffs used in the United States. Washington 1916. – C. UNGEWITTER, Monographie über die Chemische Industrie. Berlin 1926. – H. WALTHER, Der Krieg und die Farbenindustrie. *Chem.-Ztg.* **1916**, 903–904. *Eug. Grandmougin* († *E. Noelting*).

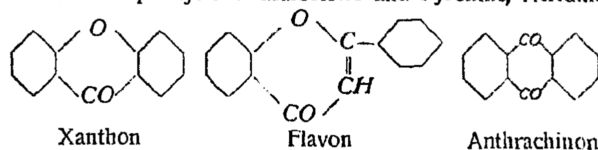
[1] Vgl. A. MARCUS, Die großen Chemiekonzerne. Leipzig 1929.

Farbstoffe, pflanzliche, sind in Pflanzenteilen (Wurzeln, Rinden, Hölzern, Kräutern, Blättern, Blüten und Blütenteilen, Früchten und Samen, Färbeflechten, Harzen und Extrakten), die zum Färben verwendet werden, enthalten. In diesen kann der Farbstoff entweder als solcher vorhanden sein (Curcuma) oder in einer nichtfärbenden Form, z. B. als Glucosid (Indigo, Krapp).

Geschichtliches. Die Pflanzenfarbstoffe waren vor der Entwicklung der künstlichen Farbstoffe (Bd. V, 99) neben den wenig wichtigen tierischen Farbstoffen das ausschließliche Material für Färberei (Bd. V, 3) und Druckerei (Bd. III, 747). Nach Erfindung der Teerfarbstoffe wurden wichtige Produkte, wie Krapp, Indigo, zumeist durch synthetische Farbstoffe verdrängt; aber für Blauholz, Catechu, Quercitron und Kreuzbeeren ist noch kein gleichwertiger künstlicher Ersatz geschaffen. Der erste Pflanzenfarbstoff, dessen Zusammensetzung aufgeklärt werden konnte, war das Alizarin (Bd. I, 196). Sie wurde 1868 von C. GRAEBE und C. LIEBERMANN ermittelt. 1880 gelang es A. BAEYER, die Konstitution des Indigos klarzulegen. Während auf Grund dieser Forschungsergebnisse alsbald Methoden aufgefunden wurden, um diese beiden Farbstoffe künstlich in großem Maßstabe herzustellen, haben weitere Untersuchungen anderer Pflanzenfarbstoffe nur theoretisches Interesse erlangt. Die aufgefundenen Synthesen gewannen keine technische Bedeutung, was wohl zum Teil auch damit zusammenhängt, daß die entsprechenden Naturprodukte nur sehr geringe technische Anwendung finden. Zu erwähnen sind hier die zahlreichen gelben Pflanzenfarbstoffe, die von ST. v. KOSTANECKI dargestellt wurden, nachdem dieser Forscher sowie A. G. PERKIN, J. HERZIG u. a. ihre Konstitution bestimmt hatten. Mit dem größten Erfolge wurden schließlich in den letzten Jahren das Chlorophyll und zahlreiche Blumenfarbstoffe von R. WILLSTÄTTER bearbeitet, der auch ihre Beziehungen zu den längst bekannten Pflanzenfarbstoffen erkannte und bewies. Nach WILLSTÄTTER haben sich auch ROBINSON und KARRER mit vielen Mitarbeitern an der Erforschung der Blumen- und Beerenfarbstoffe beteiligt.

Zusammensetzung und Konstitution.

Sowohl natürliche wie künstliche Farbstoffe leiten sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen ab. Doch fallen sofort die gewaltigen Unterschiede beider Gruppen in die Augen, ganz besonders das seltene Vorkommen des Stickstoffs bei den ersteren. Der einzige wichtige stickstoffhaltige natürliche Farbstoff ist der Indigo (s. d.), als stark basischer ist ferner das Berberin (Bd. I; 215, II, 289), ein kompliziertes Isochinolinderivat, zu erwähnen. Alle übrigen natürlichen Farbstoffe sind stickstofffrei. Lackmus und Orseille – beide stickstoffhaltig – bilden nur scheinbare Ausnahmen. Sie sind gar keine Natur-, sondern Kunstprodukte, mit Hilfe von Ammoniak aus Orcin erzeugt. Man beachte dagegen, welche Rolle der Stickstoff bei den Teerfarbstoffen spielt. Nitro-, Nitroso-, Azofarbstoffe, Auramine, die basischen Triphenylmethanfarbstoffe und Pyronine, Acridine, Indophenole, Oxazine, Thiazine, Azine, Thiobenzenylfarbstoffe, also die überwältigende Mehrheit der Teerfarbstoffe, haben im Pflanzenreich keine Vertreter. Die meisten Pflanzenfarbstoffe, deren Konstitution aufgeklärt ist, enthalten die CO-Gruppe, zahlreiche davon nebenstehende wenige Ringgebilde.

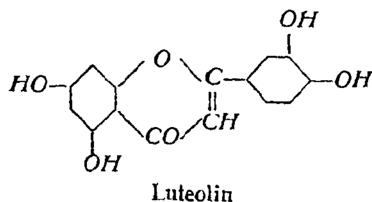


Xanthon Flavon Anthrachinon

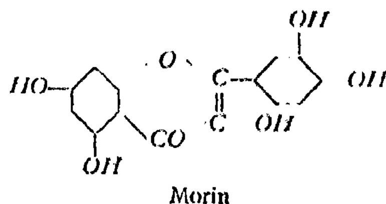
Sie sind also Ketonfarbstoffe. Dem Hämatoxylin und Brasilin liegen kompliziertere Ringe zugrunde. Sie enthalten gleich dem Catechin keine Ketongruppe. Bei weitem die meisten natürlichen Farbstoffe sind Beizenfarbstoffe, also von schwachsaurem Charakter. Ihre Anwendung beruht auf der Anwesenheit von Hydroxylgruppen, von denen eine stets in Nachbarstellung zur CO-Gruppe steht.

Zu den Xanthonfarbstoffen gehören Gentisin, Gentisein und Datiscetin, die keinerlei praktische Bedeutung haben.

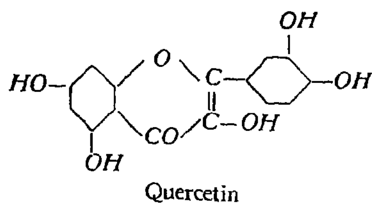
Zu den Flavonen gehören außerordentlich viele Pflanzenfarbstoffe: Chrysin, Apigenin, Lotoflavin, Luteolin, Galangin, Kämpferid, Kämpferol, Morin, Quercetin, Rhamnetin, Rhamnazin, Isorhamnetin, Fisetin, Myricetin, deren Konstitution völlig bekannt und zumeist durch Synthese bestätigt ist. Es sind z. B.:



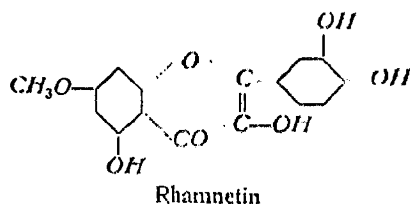
Luteolin



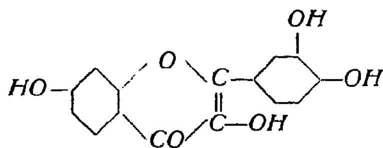
Morin



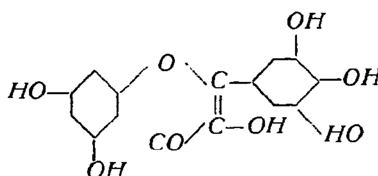
Quercetin



Rhamnetin



Fisetin

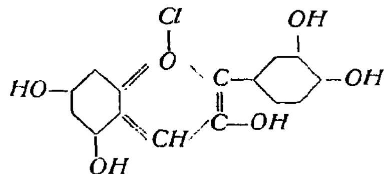


Myricetin

Die Flavonfarbstoffe mit ausgeprägt saurem Charakter enthalten fast sämtlich 2 Hydroxyle in o-Stellung (A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc London* **75**, 433 [1899]; **83**, 129 [1903]). Gleichzeitig haben dieselben Farbstoffe aber auch basische Eigenschaften. Sie bilden Additionsprodukte mit Mineralsäuren, die man jetzt allgemein als Oxoniumsalze auffaßt (J. N. COLLIE und T. PICKLE, *Journ. chem. Soc. London* **75**, 714 [1899]; A. v. BAEYER und V. VILLIGER, *B.* **34**, 2679 [1901]); A. G. PERKIN und CH. K. WILSON, *Journ. chem. Soc. London* **83**, 129 [1903]). Sie färben gebeizte Wolle in gelben, orangen, braunen und olivfarbigen Tönen an (A. G. PERKIN und E. J. WILKINSON, *Journ. chem. Soc. London* **81**, 589 [1902]). Orthoständigkeit von Hydroxylen ist nicht unbedingt zur Erzielung kräftiger Beizenfärbung nötig, der Komplex *CO—C—OH* (mit ‖ am C) kann für sich allein hierzu genügen (Morin!).

Brasilin und Hämatoxylin, die Farbstoffe des Rot- und Blauholzes, stehen den Flavonen nahe (s. S. 117 und 144).

In innigem Zusammenhang mit den Flavonen stehen ferner die Anthocyane, die Farbstoffglucoside der Blumen und Beeren. Die Farbstoffkomponente leitet sich vom Phenylbenzopyrylium ab; so z. B. entspricht das „Cyanidin“ der Kornblume und Rose der nebenstehenden Formel.



Man sieht sofort die Analogie mit dem Quercetin. Die Stellung sämtlicher Hydroxyle ist die gleiche. In der Tat gelang es R. WILLSTÄTTER und H. MALLISON (Sitzungsber. kgl. Pr. Akad. Wiss. **1914**, 402, 769), das Quercetin durch Reduktion in Cyanidin überzuführen. Die Farbstoffe zahlreicher Blumen und Beeren sind weiter von WILLSTÄTTER und seinen Mitarbeitern in ihrer Konstitution klargelegt worden, viele teils von ihm, teils von seinen Nacharbeitern sogar synthetisch dargestellt worden. Auf diese Arbeiten sei nachdrücklich verwiesen (*A.* **401**, 189 [1913]; *A.* **408**, 1–47 [1915]; Sitzungsber. kgl. Pr. Akad. Wiss. **1914**, 402, 769, 886; *B.* **47**, 2831 [1914]). Aus der Fülle späterer Arbeiten über Blüten- und Beerenfarbstoffe u. s. w. seien zitiert: R. WILLSTÄTTER und E. H. ZOLLINGER, *A.* **412**, 113 [1916]; R. WILLSTÄTTER, L. ZECHMEISTER und W. KINDLER, *B.* **57**, 1938 [1924]; R. WILLSTÄTTER und O. TH. SCHMIDT, *B.* **57**, 1945 [1924]; D. D. PRATT und R. ROBINSON, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 166, 1128, 1182 [1925]; TH. MALKIN und R. ROBINSON, ebenda, **127**, 1190 [1925]; A. ROBERTSON und R. ROBINSON, ebenda **1927**, 1710; dieselben und D. D. PRATT, ebenda **1927**, 1975; dieselben und andere Mitarbeiter, ebenda **1927**, 2086, 2196; **1928**, 1455, 1460, 1526, 1533, 1537, 1541; P. KARRER, R. WIDMER und Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* **10**, 5, 67, 729, 758 [1927]; **11**, 837, 916, 919 [1928]; **12**, 292 [1929]; ROBINSON, ROBERTSON und Mitarbeiter, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 1455, 1460, 1526, 1533, 1537, 1541; **1929**, 61, 67, 74; ROBINSON und WILLSTÄTTER, *B.* **61**, 2503, 2504 [1928]; R. KUHN und TH. WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 2506 [1928]. Die zahlreichen Blüten- und Beerenfarbstoffe leiten sich von nur wenigen Anthocyanidinen – den von Zucker befreiten Anthocyaninen – ab, vom Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin, Päonidin, Syringidin, Hirsutidin.

Über den Zusammenhang der Gerbstoffe mit den Pflanzenfarbstoffen s. K. FREUDENBERG, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 2605. – A. ROLET, Theorien über Wesen und Entstehung der Blütenfarbstoffe und ihre Beeinflussung durch Kulturversuche, *Rev. gén. Sciences pures appl.* **39**, 431 [1928].

Zu den Anthrachinonfarbstoffen gehören die Krappbestandteile (Alizarin, Purpurin, Purpuroxanthin, Purpurincarbonsäure u. s. w.), die Chrysophansäure aus Rhabarberrhizomen, das Aloin aus Aloe, das Morindon, Alkannin u. s. w. Sie stellen Oxanthrachinone oder Oxymethylanthrachinone dar (s. Krapp, S. 135). Nur Krapp und Alkannin finden noch in geringem Maße Verwendung.

Zu den Ketonfarbstoffen gehört noch das Maclurin, der Begleiter des Morins im Gelbholz (s. d.), ein Pentaoxybenzophenon, und das sehr eigenartig konstituierte Curcumin.

Farbstoffe rein aliphatischer Natur sind Bixin (S. 140), Crocetin (S. 146) und das weitverbreitete Carotin.

Die Farbstoffe werden nachstehend nicht nach morphologischen Klassen, sondern in alphabetischer Reihenfolge beschrieben. Über ihre Anwendung s. auch unter Druckerei, Bd. **III**, 747, und Färberei, Bd. V, 3.

Alizarin s. Bd. **I**, 196.

Alkanna. 1. Echte Alkanna ist die Wurzel der in Nordafrika, Ostindien und im Orient wildwachsenden weißen Lawsonie (Lawsonia alba Lam. oder L. inermis Linn.) Sie wird in Europa nicht mehr als Färbematerial benutzt. 2. Falsche Alkanna ist die Wurzel von Alcanna tinctoria Tausch. oder Anchusa tinctoria Linn., auch Pseudoalkanna, Ochsenzungenwurzel, Schminkwurzel, Orcanette genannt, Familie der Boragineen. Die Droge wird aus dem Peloponnes, Cypern,

Italien, Ungarn, Spanien und dem südlichen Frankreich in den Handel gebracht, ist 3—15 *cm* lang und höchstens fingerdick.

Der Farbstoff Alkannin (Anchusin) bildet eine harte, spröde, harzartig glänzende, amorphe, dunkelrote Masse, cantharidenglänzende Krusten oder ein rotes Pulver, $C_{15}H_{14}O_4$ oder $C_{15}H_{12}O_4$. Er erweicht unter 100°, löst sich in Eisessig und Chloroform, in Alkalien mit schön blauer Farbe und gibt mit Metallsalzen Niederschläge, mit Zinnchlorür karmoisinrot, mit Bleiessig blau, mit Eisensalzen dunkelviolett, mit Quecksilberchlorid fleischfarben u. s. w. Er stellt wohl ein Dioxymethylanthrachinon oder eine wasserstoffreichere Verbindung desselben dar.

Zur Isolierung extrahiert man die Wurzel mit Petroläther oder Schwefelkohlenstoff, nimmt den Verdunstungsrückstand der Lösung mit 2%iger Natronlauge auf und fällt das Filtrat mit Salz- oder Essigsäure (LEPAGE, *Dinglers polytechn. Journ.* **152**, 59; **153**, 158; C. LIEBERMANN und M. RÖMER, *B.* **20**, 2428 [1887]). Das „Alkannin" des Handels (s. u.) kann in gleicher Weise verarbeitet werden. Nach einem anderen Verfahren zieht man die mit Wasser behandelte und wieder getrocknete Wurzel mit Alkohol aus, verdampft die Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure und entzieht dem dickflüssigen Rückstand das Alkannin mit Äther (BOLLEY und R. WYDLER, *A.* **62**, 141 [1847]).

Käufliches Alkannin (Extractum Alcannae), durch Extraktion der Droge mit Petroläther oder Benzin gewonnen, ist ein fast schwarzes, grün reflektierendes, fettiges Produkt von großem Färbevermögen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, ätherischen und fetten Ölen mit roter Farbe. Alkannaextrakte dienen noch jetzt zum Färben von Fetten, Pomaden, Schminken, Zahntinkturen u. s. w. Früher wurde die Wurzel vorübergehend im Kattun- und Seidendruck verwendet. Die mit ihr erzielten Färbungen sind sehr alkali- und lichtempfindlich.

Nachweis von Aluminium mit Alkannatinktur s. H. W. ESTILL und R. L. MUGENT, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 168 [1926]; Nachweis von Magnesium s. F. EISENLOHR, *B.* **53**, 1476 [1920]. HAHN, WOLF und JÄGER, *B.* **57**, 1394 [1924]; SCHÜRMANN und SCHOB, *Chem.-Ztg.* **49**, 625 [1925];

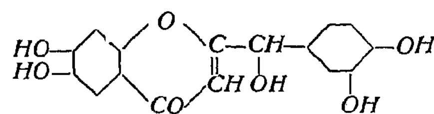
Aloin s. Bd. **I**, 245; **II**, 75.

Bahamaholz, Bahiaholz s. Rotholz.

Barwood ist das Holz von Baphia nitida; es stammt aus der Sierra Leone (Afrika) und bildet dunkelrote, harte, von schwarzen Adern durchzogene Stücke. Es enthält 23% Santalin und wird wie Sandelholz (s. d.) verwendet.

Ferner enthält Barwood eine Verbindung $C_{15}H_9O_5 \cdot OCH_3$ (Santal ?) und einen roten Farbstoff Santalon (Desoxysantalinmonomethyläther), $C_{22}H_{15}O_4(OCH_3)_3$ (*Schmelzp.* 300°) (P. O. NEILL und A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **113**, 125 [1918]).

Baumwollblüten von Gossypium herbaceum enthalten nach A. G. PERKIN. (*Journ. chem. Soc. London* **95**, 2181 [1910]; **103**, 650 [1913]) eine Reihe von Glucosiden, deren wichtigstes bei der Hydrolyse Gossypetin liefert. Dieses krystallisiert in glänzenden, gelben Nadeln vom *Schmelzp.* 311—313°, die sich mit orangeroter, sehr veränderlicher Farbe in Alkalien lösen und bei der Alkalischmelze Protocatechusäure liefern. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung olivgrün. Die Baumwollblüten färben auf Tonerde ein dunkles Gelb, auf Chrom Braungelb, auf Eisen Olive. Reines Gossypetin liefert wesentlich andere Nuancen. Die Blüten dienen in Indien — besonders im Distrikt von Manipur — zum Gelb- und Braunfärben von Wolle.



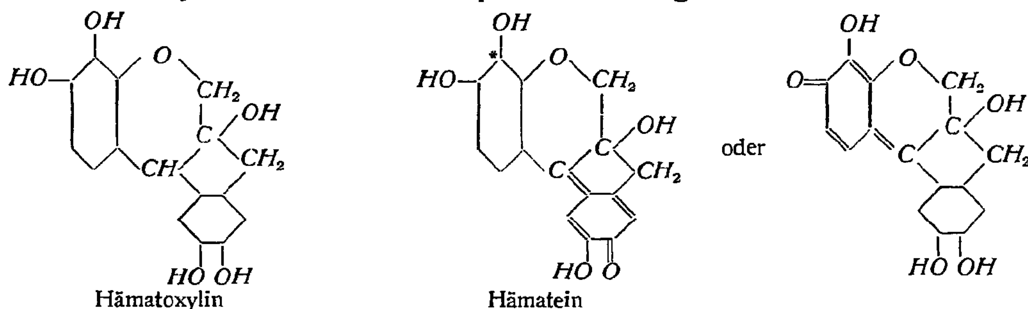
Über Blütenfarbstoffe aus Gossypium arboreum und G. neglectum s. A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **109**, 145 [1916].

Blattgrün ist Chlorophyll, s. d.

G. Cohn.

Blauholz (Blutholz, Campecheholz, Logwood) ist ein Farbholz, das bald nach der Entdeckung Amerikas zuerst von den Spaniern nach Europa gebracht wurde. Es ist heute noch einer der wichtigsten natürlichen Farbstoffe und enthält als färbenden Bestandteil das Hämatein. Dieses kommt nicht fertig gebildet in der Pflanze vor, sondern in Form seiner um 2 Wasserstoffatome reicheren Verbindung als Hämatoxylin, welches in dem Holz wahrscheinlich als Glucosid enthalten ist und außerordentlich leicht durch Fermentation und Oxydation in Hämatein übergeht.

Hämatoxylin und Hämatein entsprechen den folgenden Konstitutionsformeln:



Die Verbindungen stehen in engem Zusammenhange mit den entsprechenden, aus Rotholz dargestellten Substanzen, dem Brasilin und Brasilein, die der Hydroxylgruppe ermangeln, welche in obigen Formeln mit einem Sternchen bezeichnet ist. So ist es verständlich, daß die Erforschung der Konstitution des Hämatoxylins immer mit der des Brasilins Hand in Hand ging. Die angegebenen Konstitutionsformeln wurden von W. H. PERKIN und YATES (*Journ. chem. Soc. London* **81**, 235 [1902]) und von PERKIN und R. ROBINSON (ebenda **93**, 496 [1908]) aufgestellt und begründet. Weiteres Beweismaterial brachten in neuerer Zeit W. H. PERKIN JUN., I. N. RAY und R. ROBINSON (Versuche zur Synthese des Hämatoxylins und Brasilins und ihrer Derivate, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 941; **1927**, 2094; **1928**, 1504) sowie P. PFEIFFER und Mitarbeiter (Mitteilungen zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage, *B.* **50**, 911 [1917]; **53**, 945 [1920]; **57**, 208 [1924]; **58**, 1947 [1925]; **60**, 2142 [1927]; **61**, 294, 838, 1923 [1928]). Ein großer Teil der Umwandlungs- und Abbauprodukte des Hämatoxylins und Brasilins ist jetzt synthetisch erhalten worden, so daß in obigen Formeln nur noch die Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppe unsicher ist. Ältere Literatur findet man bei v. KOSTANECKI (Ztschr. Farben- und Textilchemie **3**, 4 [1904]) und ROST (Monographie des Hämatoxylins, Bern 1904).

Das Hämatoxylin wurde zuerst von CHEVREUL im Jahre 1810 isoliert (*Ann. Chim.* [2] **82**, 53, 126). Er extrahierte geschnittenes Blauholz mit Wasser, dampfte bis zur Trockne ein und zog das Hämatoxylin mit Alkohol aus; nach dem Abdunsten des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, aus welchem das Hämatoxylin auskrystallisierte. O. L. ERDMANN (*A.* **44**, 292 [1843]) extrahierte das Hämatoxylin aus dem Blauholzextrakt des Handels mittels Äthers, während HESSE (*A.* **109**, 332 [1859]) mit wasserhaltigem Äther gute Resultate erzielte.

Ziemliche Quantitäten Hämatoxylin kann man erhalten, wenn man z. B. einen Blauholzextrakt aus frischem Haitiholz, das wenig oxydiert ist, herstellt, auf 12° *Bé* eindampft und dann einige Monate abklären läßt; zuerst scheiden sich die harzigen Stoffe und die weniger löslichen hämateinartigen Produkte ab; erst dann krystallisiert reichlich Hämatoxylin aus. Dieses läßt sich in wässeriger Lösung nie gut reinigen und bleibt bräunlich. Hämatoxylin wird heute fabrikmäßig ohne Benutzung von Alkohol und Äther hergestellt. Einen praktischen Apparat zur Extraktion von Hämatoxylin aus Blauholzextrakt beschreiben P. A. HOUSEMAN und C. K. SWIFT (*Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 173 [1920]). Man kann Hämatoxylin nach Belieben in tetragonalen Säulen mit 3 *Mol.* Wasser oder Krystallen des rhombischen Systems mit 1 *Mol.* Wasser gewinnen. Erstere werden unter günstigen Verhältnissen bis 10 *cm* lang; sie geben schon bei 60° etwas Wasser ab und zerfallen; bei gewöhnlicher Temperatur halten sich die Krystalle länger und bleiben unter Luft- und Lichtabschluß sogar jahrelang weiß. Die Krystalle des rhombischen Systems sind viel beständiger. Man trifft sie im Handel unter dem Namen Hämatoxylinweiß (*Geigy*).

Hämatoxylinlösungen verfärben sich in Gegenwart des Luftsauerstoffs oder des Wassers und werden rötlich; unter Luftabschluß bleiben sie weiß. Das Hämatoxylin

hat süßlichen Geschmack. Es dreht das polarisierte Licht nach rechts. Mit Säuren verändert sich das Hämatoxylin nur wenig und wird gelblich. Mit Ammoniak färbt es sich rötlich, mit Natronlauge violett. Mit Basen gibt es zuerst farblose Salze, die sich indessen rasch verfärben und eine von der Base abhängige Nuance annehmen. Unter gewissen Bedingungen geht es mit Oxydationsmitteln glatt in Hämatein über. Silber- und Goldsalze sowie FEHLINGsche Lösung werden reduziert.

Hämatoxylin wird viel zum Färben mikroskopischer Präparate verwendet. Es liefert viel kräftigere Töne als Hämatein. Es dient als Indicator und zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (I. M. KOLTHOFF, Pharm. Weekblad 58, 961 [1921]). Man braucht es zum Nachweis kleinster Mengen von Aluminium (W. D. HATFIELD, *Ind. engin. Chem.* **16**, 233 [1924]), Kupfer (S. REBELLO-ALVES und A. BENEDICENTI, Arch. Farmacol. sperim. **24**, 56 [1917]; G. B. ZANDA, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 737) und Eisen (J. MAWAS, Compt. rend. Soc. de biologie **82**, 155; *Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 245). Es wird zum Beschweren von Seide empfohlen (F. MÜLLER, *D. R. P.* 306 782).

Eine Zusammenstellung der wissenschaftlichen Arbeiten über Hämatoxylin findet sich in H. RUPE, Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig 1900, 1909. Eine Monographie über Hämatoxylin lieferte A. ROST, Bern 1904.

Das Hämatein enthält zwei Wasserstoffatome weniger als das Hämatoxylin; letzteres geht durch Oxydation in Hämatein über. Es entsteht schon an der Oberfläche des gefällten Blauholzes, namentlich bei den an Farbstoff reichen zentralamerikanischen Hölzern. O. L. ERDMANN stellte zuerst das Hämatein dar, indem er eine ammoniakalische Hämatoxylinlösung sich an der Luft oxydieren ließ und nachher das Hämatein mit Essigsäure ausfällte. Doch gewährt dieses Verfahren keinen glatten Verlauf der Reaktion und eignet sich deshalb nicht zur technischen Gewinnung von Hämatein. Auch die Ätherextraktion von HALBERSTADT und REIS (*B.* **14**, 611 [1881]) ist nicht zweckmäßig, da hierbei meistens Hämatoxylin in Lösung geht.

In der Technik wird es nach einem Verfahren hergestellt, das 1888 von *Geigy* aufgefunden worden ist. Hiernach wird gut abgeklärter Blauholzextrakt oder Hämatoxylinlösung mit nitrosen Gasen oxydiert. Das Hämatein scheidet sich in silberglänzenden Blättchen ab. Man muß jedoch darauf achten, daß keine Überoxydation stattfindet, sonst erhält man nebenbei ein rötliches amorphes Pulver, das jedenfalls schon ein höheres Oxydationsprodukt ist.

Ein brauchbares Laboratoriumsverfahren zur Herstellung von Hämatein hat P. MAYER (*Chem. Ztrlbl.* **1904**, I, 228) angegeben. 100 *g* Hämatoxylin werden in 40%iger Essigsäure kochend gelöst; hierzu gibt man unter gutem Umrühren 50 *g* Natriumjodat, wobei das Hämatein sofort ausfällt. Es krystallisiert wasserfrei, ist in Äther unlöslich und wird von Wasser und ziemlich gut von Alkohol aufgenommen. In Essigsäure ist Hämatein schwer löslich, löst sich aber in Schwefelsäure und Bisulfit. Die Bisulfitlösung läßt sich im Zeugdruck verwenden. In Natronlauge löst sich das Hämatein blauviolett, in Ammoniak rötlich, Silbernitrat wird reduziert. Mit Eisensalz erhält man eine schwarze, mit Zinnchlorür eine violette und mit Kupfer eine blauviolette Färbung. Zinnbeschwerte Seide wird beim Ausfärben mit Hämatein bereits tiefschwarz und mit Hämatoxylin violett. Ein Verfahren zum Drucken mit Hämatein beschreiben die FABRIQUES DE PROD. CHIM. DE THANN ET DE MULHOUSE in *D. P. P.* 236 767. Bis heute ist es nicht gelungen, Hämatein wieder zu Hämatoxylin zu reduzieren.

Daran anschließend sei noch das Isohämatein erwähnt. Es wurde von HUMMEL und PERKIN (*B.* **15**, 2337 [18S2]) durch Lösen des Hämateins in *konz.* Schwefelsäure dargestellt, wobei eine rötlichbraune Lösung erhalten wurde. Diese schied beim Stehen glänzende, gelbe, prismatische Krystalle ab von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$. Diese Verbindung nannten sie saures Isohämatein. Das Isohämatein ist in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich. Wäscht man es längere Zeit mit Wasser, so wird Schwefelsäure entzogen, und das Produkt verändert sich. L. D'ANDIRAN (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **75**, 385) löste das Isohämatein mit Natriumbisulfit und Natriumacetat und erhielt eine zum Zeugdruck verwendbare Paste, indem mit Chrom unter Zusatz von Calciumacetat gedruckt wurde.

Der Blauholz- oder Blutholzbaum, Haematoxylon campechianum, gehört zur Familie der Caesalpiniaceae, wächst wild in Zentralamerika und auf den westindischen Inseln und trägt als Frucht nichtaufspringende Hülsen. Die Spanier nannten ihn Palo campechio oder Lignum campechianum nach der Campeche-Bay, wo sie ihn zuerst antrafen. Der Blauholzbaum wird bis 16 *m* hoch, durchschnittlich 15—20 *cm* dick, kann aber auch bis 50 *cm* erreichen und findet sich meistens ver-

einzelt wachsend, aber auch in größeren Beständen. Das von Rinde und Splint befreite Holz wird in Blöcken von 10—60 *kg* und mehr Gewicht und etwa 1—3 *m* Länge nach Europa geliefert, ist spezifisch schwerer als Wasser und hat einen süßlichen Geschmack. Aussehen und Färbekraft hängen immer mit der Provenienz zusammen. Der Gehalt an Farbstoff ist für jede Produktionsgegend verschieden, wobei Differenzen bis zu 30% vorkommen. Die Hölzer werden daher immer nach der Provenienz bezeichnet und führen den Namen des Verschiffungshafens. Beim Einkauf gibt diese Benennung einen ziemlich zuverlässigen Anhaltspunkt für den Wert des Holzes: man kauft z. B. Campeche-Campeche, Yucatan-Sisal, Haiti-St. Marc. Jedes Land hat auch seinen eigenen Schnitt, so daß man an diesem und an dem ganzen Aussehen des Holzes die Herkunft erkennen kann.

Die zentralamerikanischen Hölzer sind farbreich und geben 33—35% Extrakt von 30^0 *Bé.* Die westindischen Hölzer sind bedeutend geringer und geben durchschnittlich nur 22—24% Extrakt von 30^0 *Bé.* Der Marktpreis richtet sich immer nach dem approximativen Gehalt an Farbstoff, der aber für Hölzer der gleichen Ladung bis zu 10% Differenz geben kann.

Als hauptsächliche Handelsformen seien genannt:

Mexico	Campeche	Laguna	Haiti	Jérémie	Jamaica	Savanna la Mar
		Campeche		Port de Paix		
		Champoton		Acquin		
				Fort-Liberté		
	Yucatan	Holbox		Cayes	San Domingo	Monte Christi
		Guyo		Jacmel		
				Grandes Salines		
				Port au Prince		
				St. Marc		
Honduras		Belize-Estate		Artibonito		

Technische Verarbeitung des Blauholzes.

Früher beschränkte man sich darauf, das Holz zu raspeln; der Färber bereitete sich hiermit direkt seine Flotte. Da hierbei ein großer Teil des Farbstoffes unausgenutzt blieb, suchte man durch das sog. Fermentieren des geraspelten Holzes seinen Gehalt an Hämatoxylin mehr oder weniger vollständig in Hämatein umzuwandeln und dadurch eine bessere Ausbeute beim Färben zu erzielen. Im Laufe der Zeit hat sich mehr und mehr der Brauch herausgebildet, dem Färber den fertigen Extrakt in hochkonzentrierter Form zu liefern und ev. auch in diesem durch künstliche Oxydation das Hämatoxylin in Hämatein überzuführen. Hiernach umfaßt die Verarbeitung des Blauholzes folgende Operationen:

1. Das Zerkleinern des Blauholzes.
2. Das Fermentieren (Oxydieren, Appretieren) des Blauholzes.
3. Das Extrahieren und Eindampfen der Extrakte.
4. Das Oxydieren der Auszüge.

1. Zerkleinerung des Blauholzes. Um das Blauholz der Extraktion und der Färberei zugänglich zu machen, muß es geschnitten und gemahlen werden. Der meistverwendete Schnitt ist der Hirnschnitt. Anfänglich wurde das Holz auf kleinen, wenige *PS* erfordernden Maschinen mit zylindrischer Trommel und feingezahnten Messern zerkleinert, d. h. geraspelt (Abb. 25). Heute werden allgemein Schneidmaschinen (Abb. 26) verwendet, die je nach den Dimensionen 20—150 *PS* verbrauchen. Ihre Leistungen gehen von 350—4000 *kg* in der Arbeitsstunde, je nach den Dimensionen.

Die Schneidmaschine besteht in der Hauptsache aus einem eisernen Bett *C*, dessen Breite und Länge als Basis aller Dimensionen dienen. — Am vorderen Ende ist die doppelt konische Trommel *T*, die die Messer *M* aufnimmt, angebracht. Im Bett befindet sich der Schlitten *A*, der durch Vermittlung der Zahnräder *R* von der Schnecke *S* in Bewegung gesetzt wird. Im Schlitten befindet sich eine konische Friktionsscheibe *V*, die durch den Hebel *H* angedrückt wird, den Schlitten in Bewegung setzt und das Holz *K* gegen die Messer der Trommel drückt. Wird der Hebel *H* nach innen gestellt, so hört die Friktion auf, und der Schlitten steht still. Ist das Holz geschnitten, so schaltet man den

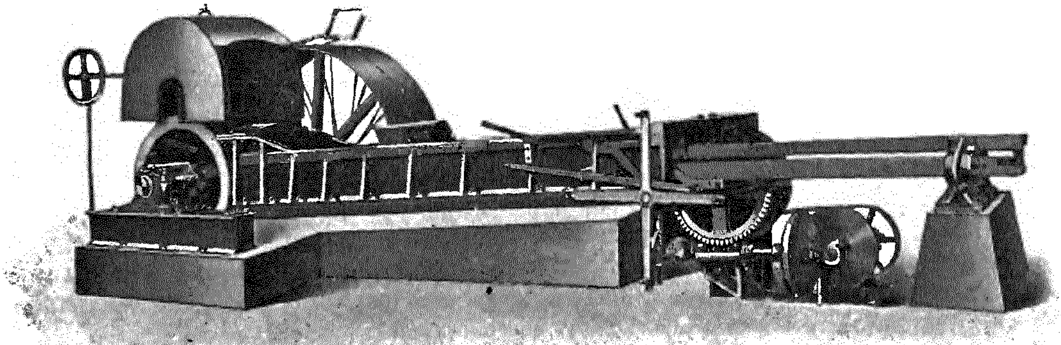


Abb. 25. Spezial-Raspelmaschine mit automatischem Vorschub und schnellem Rücklauf. (W. RITTER, Altona.)

Schlitten durch den Hebel *H* aus und führt ihn mittels der Kurbel *E* wieder an das Ende des Bettes zurück, legt Holz ein und bringt dann mit dem Hebel *H* den Schlitten wieder in Bewegung. Der Antrieb erfolgt durch die Riemenscheiben *P*, *P'* und die Zahnräder *F*, *F'*. Die Schnecke *S* wird durch einen Riemen *G*, der um eine kleine Riemenscheibe *K* am Hauptantrieb läuft, in Bewegung gesetzt. Auf der Trommel sind abwechselnd ganze Messer *M* und gezahnte Messer M^1 angebracht; das Holz wird der Länge nach in das Bett der Schneidmaschine gelegt und über Hirn geschnitten. Am vorderen Ende des Bettes sind noch zwei kantige Stahlmesser *N* aufgeschraubt, die je nach der Reinheit des Hirnschnittes, den man erhalten will, 4—10 *mm* von der Trommel entfernt sind. Gewöhnlich schneidet man auf 4—5 *mm*, kann aber auch bis 10 *mm* gehen. Das geschnittene Holz fällt in einen Behälter, von wo es durch ein Becherwerk in eine Grusonmühle und von dort in ein Trommelsieb gelangt. Letzteres sortiert die Mahlung in zwei Anteile, den Hirnschnitt und die gröberen Stücke.

Für den Verkauf und die weitere Zurichtung muß der Hirnschnitt noch vom Staube getrennt werden, was mittels eines Schüttelsiebes geschieht. Für die Extraktion siebt man nur die gröberen Stücke ab und läßt sie zur Zerkleinerung noch durch eine Schleudermühle laufen. An dem Siebwerk bringt man zur Verhinderung der Staubentwicklung einen Ventilator an und saugt die Luft durch Wollfilter, um den Staub aufzufangen.

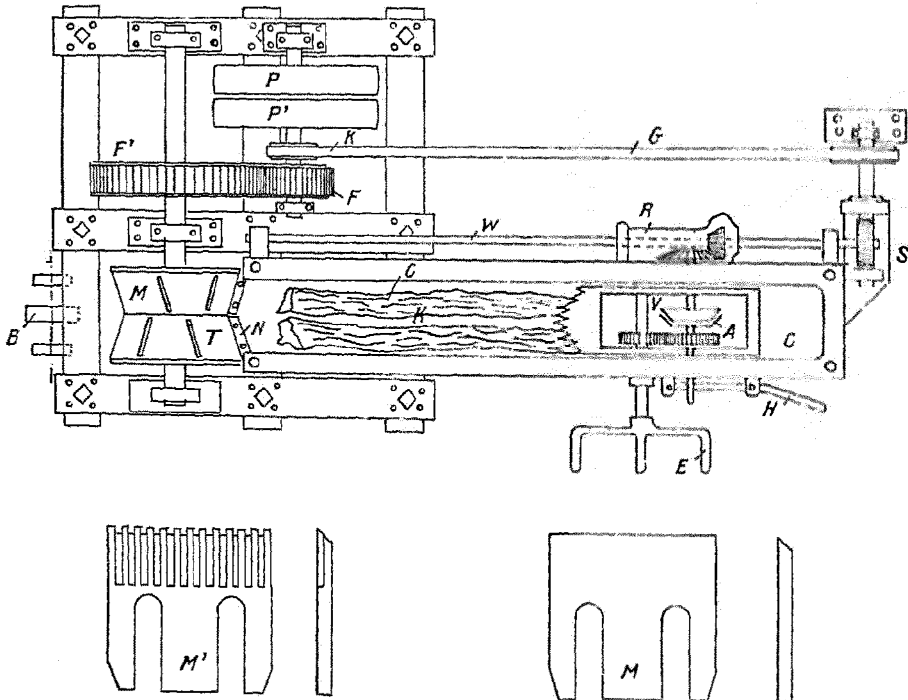


Abb. 26. Moderne Schneidmaschine.

Zur Herstellung von Blauholzextrakt verwendet man den Hirnschnitt. In der Färberei und zum Fermentieren, d. h. zur teilweisen Umwandlung des Hämatoxylins in Hämatein kommen Hirnschnitt, lange Mahlung, Hobelspäne und Blauholzpulver in Frage. Letzere 3 Sorten werden an der Plan-Schneidmaschine hergestellt (Abb. 27).

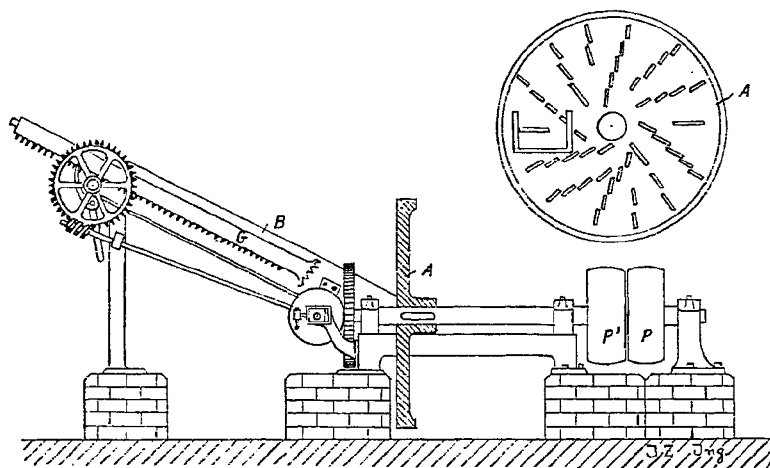


Abb. 27. Plan-Schneidemaschine zur Herstellung von Blauholzpulver und Hobelspänen. *A* Scheibe mit Messer; *B* Bett; *G* Schlitten.

2. Fermentieren (Oxydieren, Appretieren) des Blauholzes. Im frischen Blauholz ist das Hämatoxylin vielleicht in Form eines Glucosides[1] enthalten, das sich nach dem Fällen des Baumes und beim Zerkleinern des Holzes allmählich unter dem Einflusse von Gärungsprozessen zersetzt. Dieser Vorgang kann beim zerkleinerten Holz durch die sog. Fermentation oder Oxydation beschleunigt werden. Das freigewordene Hämatoxylin geht dann besonders an der Oberfläche des Holzes teilweise in Hämatein über.

Das geraspelte Blauholz wurde früher ohne weiteres von dem Färber ausgelaugt und die erhaltene Brühe zum Färben verwendet. Diese enthielt größtenteils das nichtfärbende Hämatoxylin, das in der Farbflotte in längerem Verfahren durch Metallsalze in die färbenden Hämateinlacke umgewandelt wurde. Um dieses Färbeverfahren abzukürzen und leichter die gewünschten Farblacke zu erhalten, kam man auf den Gedanken, das Hämatoxylin schon im Holz in Hämatein umzuwandeln und für die Färberei oxydierte Hölzer mit 15—20% oder sogar 40—50% Hämateingehalt herzustellen. Derartig zubereitetes Holz wird wegen seines veränderten Aussehens auch als appretiertes Blauholz bezeichnet.

Das geschnittene Blauholz wird appretiert, indem man es in Haufen von 5—10 *t* mit Wasser anfeuchtet und unter zeitweiligem Umschaufeln auf einer Temperatur von etwa 25—30° hält. Nach 5—6 Wochen ist die Oxydation beendet. Gegenüber dieser Lagerung im Keller wird die Oxydation wesentlich vorteilhafter in großen rotierenden Fässern von 5000—6000 *l* Inhalt durchgeführt. Dieses Verfahren wurde der Firma DAHL in Barmen patentiert (*D. R. P.* 42322), war aber schon lange vorher in Betrieb.

Die Oxydation des angefeuchteten Holzes setzt schon nach 48^h ein, u. zw. viel intensiver als im Haufen. Sie läßt sich ohne weitere Zufuhr von Luft gut leiten, indem man das Faß zuerst jeden Tag, dann alle 2—3 Tage während 2—3^h rotieren läßt.

Beim Fermentieren im Faß zeigt das Blauholz, sofern der Vorgang richtig verläuft, schon nach einigen Tagen einen starken alkoholisch-aromatischen Geruch. Schon nach etwa 14 Tagen nimmt es ein fettiges, ganz dunkelrotes Aussehen an, was ebenfalls als Beweis für den guten Verlauf der Oxydation gilt. Ist sie beendet, was schon nach vier Wochen der Fall sein kann, so kippt man um und trocknet. Die Fermentation im Faß läßt sich beschleunigen, wenn man eine in voller Umwandlung befindliche Charge mit Wasser von 20° leicht auslaugt und diese Lösung statt reinen

[1] Es muß allerdings hervorgehoben werden, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Glucosid oder den bei der Spaltung auftretenden Zucker zu isolieren.

Wassers dem frisch angesetzten Blauholz zufügt; die Gärung setzt dann sofort intensiv ein. Früher wurde vielfach auch Ammoniak, Soda, sogar Melasse zugesetzt; doch sind diese Stoffe einem glatten Verlauf der Reaktion eher hinderlich (vgl. auch *A. P.* 494 237 [1893] von W. J. MATHESON).

Ist die Oxydation gut verlaufen, so muß das Blauholz ein fettiges, dunkelblutrotes Aussehen haben und beim leisesten Antrocknen sich mit Hämatein bedecken, so daß es fuchsinähnlich aussieht. Ist die Oxydation unvollkommen, so bleibt das Holz beim Trocknen blaßrot, und es zeigt sich nur wenig Hämatein. Steigt die Temperatur zu hoch, so kann eine Überoxydation des Hämatoxylins stattfinden; man sagt, das Blauholz ist verbrannt; es hat dann nach dem Trocknen ein bräunliches Aussehen und stark verminderte Färbkraft. Je nach der Verwendung des Blauholzes kann die Oxydation schon nach 10 Tagen unterbrochen werden, wenn man z. B. mit einem bestimmten Färbeverfahren eine gewisse Nuance erhalten will; doch wird das Blauholz meistens möglichst hoch oxydiert und dann getrocknet.

Das Trocknen kann auf verschiedene Weise erfolgen, z. B. in rotierenden schräg gelagerten, mit eingebauten kupfernen Dampfschlangen versehenen Zylindern.

3. Bereitung der Extrakte. Das geschnittene rohe oder appretierte Blauholz wurde früher direkt an die Färber verkauft, die es selbst extrahierten, indem sie einfach das in einem Sack befindliche Blauholz in der Farbflotte auskochten, ein Verfahren, das sich in der Strohfärberei lange erhalten hat.

Später kochte man das Blauholz in einem Kochkessel mit Siebboden unter Druck und benutzte die so erhaltene Brühe gleich zum Färben.

Öfters wurde das Holz noch ein zweites Mal ausgekocht und die verdünnte Brühe zur Extraktion des frischen Holzes verwendet. Immerhin blieben je nach der Arbeitsmethode 10–30% Farbstoff im Holz. Heute werden 90–95% des verwendeten Blauholzes von den Extraktfabrikanten verarbeitet und die Extrakte den Ansprüchen der Färber angepaßt. Die älteste Extraktfabrik soll die von MEISSONIER in St. Denis sein, die im Jahre 1829 gegründet wurde.

Früher wurden nebeneinander 3 Extraktionsverfahren angewendet, von denen jedes seine Vorteile und Nachteile hatte:

a) Diffusionsverfahren bei 85–90°; dieses gibt einen reinen Blauholzextrakt, aber in geringer Ausbeute.

b) Extraktion bei etwa 100°. Das Holz wird gut extrahiert und der Farbstoff nur wenig verändert. — Dieses Verfahren wird auch heute meistens angewendet.

c) Extraktion bei $1^1/_2$–2 *Atm.* Dieses früher hauptsächlich in Amerika angewandte Verfahren gibt etwas harzige Extrakte.

Die Apparatur wird dem Extraktionsverfahren angepaßt. Bei der Diffusion muß man mindestens 10–12 Extraktionskessel anwenden, die offene Standgefäße oder geschlossene Extraktionskörper sein können, in Batterie zusammengekuppelt und aus Holz oder Kupfer hergestellt sind. Bei dem Kochverfahren genügen 6 Extraktionskessel.

Heute wird nur noch in den Extraktionsbatterien gearbeitet (s. Extraktion, Bd. IV, 799, Abb. 390), die aus Kupfer oder Holz hergestellt sein können. Bringt man an der kupfernen Batterie noch ein Sicherheitsventil an, so kann man sie für jedes Extraktionsverfahren benutzen. Arbeitet man mit offenen Gefäßen, so wird die Zirkulation der Brühen durch eine Pumpe oder ein Druckgefäß bewirkt. Bei den geschlossenen Batterien erzielt man sie durch Luftdruck, Wasserdruck oder Dampfdruck. Die erhaltenen Blauholzbrühen, die je nach der Arbeitsmethode 2,5–3,5° *Bé* zeigen, fließen durch ein feines Sieb in ein Sammelgefäß und werden nach einigem Stehen, um den letzten feinen Holzstaub sich absetzen zu lassen, auf 10–35° *Bé* eingedampft.

Das Eindampfen geschah früher in offenen Pfannen, wobei besonders der Apparat von CHENAILLER, Paris, gute Extrakte geliefert hat.

Das Charakteristische dieses Apparates war der rotierende Verdampfkörper. Er bestand aus kupfernen linsenartigen Hohlkörpern, die kleine Kupferbecher von $^3/_4$–1 *l* Inhalt trugen. Die einlaufenden Brühen wurden teilweise von den Linsen mitgenommen, anderenteils gießen die Becher beständig Flüssigkeit über die Linsen, wodurch eine ziemlich rasche Verdampfung erzielt wird. Da die Flüssigkeit hierbei in dauernder Berührung mit der Luft blieb, so ergab sich als Folge eine leichte Oxydation des Hämatoxylins.

Um feste Extrakte zu erhalten, wandte man das Eindampfen im Vakuum an, das schon 1855 durch VARILLAT eingeführt worden war, und bediente sich z. B. des sog. Linsenapparates. Auch

hier bestand der Heizkörper aus rotierenden Kupferlinsen; man verdampft so lange, bis der Extrakt stark fadenziehend über die Linsen fällt und etwa 14—16% H_2O enthält.

Jetzt bedient man sich zur Gewinnung flüssiger Extrakte der modernen Vakuum-Eintauchtrommeln in den Konstruktionen von PINTSCH, EMIL PASSBURG, Berlin, u. a. Zur Erzielung trockener Extrakte von glänzender Oberfläche benutzt man Vakuumtrockenschränke, während für die Eindunstung zu Pulverform Vakuumtrockentrommeln (E. PASSBURG, Berlin; NEUBÄCKER, Danzig) Verwendung finden. Ein Dünnschichttrockner nach NEUBÄCKER ist in der Abb. 28 wiedergegeben; darin bedeutet *a* Einziehgefäß, *b* Mulde, *c* rotierende Trommel, *d* Auffanggefäß, *e* Kondensator, *f* Sammelgefäß für das Kondensat (vgl. auch unter Trockenapparate).

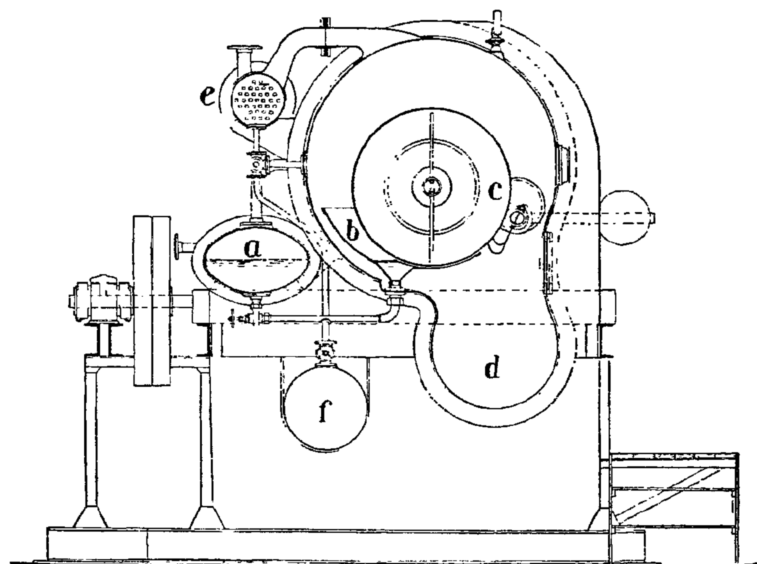


Abb. 28.
Querschnitt des Dünnschichttrockners von P. NEUBÄCKER, Danzig.

Zur Extraktion des Blauholzes soll man möglichst reines Wasser verwenden. Ist das Wasser eisenhaltig, so wird hierdurch der Farbstoff in einen blauvioletten Niederschlag verwandelt; auch reichliche Mengen von Kalksalzen sind schädlich, da sie sich in gewissen flüssigen Extrakten als Gips oder Calciumcarbonat ausscheiden.

4. Oxydation des Blauholzextraktes. Wie das oxydierte Blauholz wurde auch mit der Zeit der oxydierte Blauholzextrakt, d. h. die mehr oder weniger vollständige Umwandlung des Hämatoxylins in Hämatein im Blauholzextrakt selbst, ein Bedürfnis für die Färberei.

Um das Hämatoxylin in Hämatein umzuwandeln, ließ ERDMANN (*A.* **44**, 294) Luft in Gegenwart von Ammoniak auf das Hämatoxylin einwirken. In der Fabrikation hat diese Arbeitsmethode sich nicht bewährt. Dagegen erhält man, wenn man Blauholz zuerst fermentiert, dann extrahiert und eindampft, einen zähflüssigen Extrakt, der größtenteils aus krystallisiertem Hämatein besteht. Geht die Extraktion des fermentierten Holzes noch ziemlich glatt vonstatten, so verursacht doch das Eindampfen auf höhere Konzentrationen Schwierigkeiten. Man kam daher auf den Gedanken, das Hämatoxylin im Extrakt selbst in Hämatein umzuwandeln durch Einwirkung von Sauerstoff abgebenden Chemikalien, wie Ozon und Wasserstoffsuperoxyd und anderen Oxydationsmitteln. Die Oxydation mit MnO_2 gibt gute Resultate, nur stört die Bildung eines Manganlackes sehr. In der Extraktfabrik *Geigy* wurde im Jahre 1888 das Natriumnitrit verwendet, u. zw. zur Herstellung von chemisch reinem Hämatein aus Hämatoxylin (MAYER, Mitt. zool. Station Neapel, X, 1891). Im Jahre 1890 wurde das gleiche Verfahren zur Oxydation des Blauholzextraktes eingeführt. Man gab z. B. etwa 5000—6000 *kg* abgeklärten Extrakt in ein hohes, mit Deckel und Abzugskamin versehenes Standgefäß und leitete stark mit Luft verdünnte nitrose Gase ein. Der Extrakt bleibt 1—2 Tage stehen und wird dann nach Belieben im Vakuumapparat konzentriert. Der Bodensatz, der sich während der Oxydation gebildet hat, wird unter Zusatz von Soda aufgekocht und alles zusammen eingedampft.

Konzentriert man in einem verbleiten Vakuumapparat, so erhält man einen zähflüssigen Extrakt, aus dem das Hämatein bereits völlig auskrystallisiert. Dampft man in kupfernen Apparaten ein, so zeigt sich das krystallisierte Hämatein viel spärlicher und meistens nur in ganz feinen Krystallen. Nach diesem Verfahren können höchstens 40–45% des vorhandenen Hämatoxylins oxydiert werden.

Die Menge Natriumnitrit variiert zwischen $1^1/_2$–6%, je nach dem Oxydationsgrade, den man erhalten will. Im Jahre 1892 wurde der Blauholzextrakt unter direktem Zusatz von Natriumnitrit oxydiert, ein Verfahren, das schon ein Jahr früher für die Oxydation anderer Farbextrakte angewendet worden war. Dieses Verfahren erlaubt, höhere Oxydationsgrade zu erzielen, und wird jedenfalls jetzt allgemein gebraucht.

Auf die Oxydation des Blauholzextraktes sind verschiedene Patente genommen worden, die aber, soweit sie wertvoll sind, alle schon vor ihrer Bekanntgabe in der Extraktindustrie als Geheimverfahren angewendet worden sind.

Im *A. P.* 320 526 [1885] beschreibt CH. AVERY in Jacksonville die Oxydation von Blauholzextrakten mit Chloraten, Nitraten oder Chlorkalk mit oder ohne Säurezusatz.

D. R. P. 76507 [1894] von H. P. WELLS in New York beschreibt die Herstellung eines festen, beständigen, leicht löslichen Farbstoffes aus Blauholzextrakt durch Alkalinitrite, die man so lange auf flüssigen Blauholzextrakt einwirken läßt, bis die reichliche Gasentwicklung nachgelassen hat und die Masse beim Abkühlen fest wird.

A. FOELSING, Niederlahnstein, oxydiert im *D. R. P.* 80036 [1894] mit Chromsäure, und in den *D. R. P.* 162 010, 162 726 [1905] von RICH. HAACK in Godesberg findet sich wieder die Verwendung von Nitriten zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin bzw. Blauholzextrakt beschrieben.

F. P. 273 792 von F. E. BUCHER, Oxydation des Blauholzextraktes mit NO_2 [1898].

Analytisches. *a)* Untersuchung des Blauholzes. Blauholz in Stücken kann von einem Kenner ziemlich genau nach Provenienz und Qualität beurteilt werden; für die Extraktfabrikanten ist nur die Ausbeute an Extrakt aus dem Holz maßgebend. Um eine Wertbestimmung zu machen, färbt man am besten auf gechromte Wolle. Man beizt eine größere Anzahl Wollappen von gleichem Gewicht mit 4% Chromfluorid und 4% Weinsäure, indem man $1^1/_2{}^h$ kocht. Man extrahiert dann bei 90–95° je eine Probe von 10 oder 20 *g* geschnittenen Blauholzes von einem bekannten Typ und von dem zu untersuchenden Holze. Man bereitet 5 Auszüge, indem man je 200 cm^3 Wasser zugibt, und stellt diese nachher auf 1 *l* ein. Von diesen Brühen nimmt man so viele Kubikzentimeter, daß man eine blaue Nuance erhält, die besser zu beurteilen ist, als wenn man schwarz färbt, und färbt die gut ausgewaschenen Wollappen in Porzellanbechern auf dem Wasserbade aus, z. B. für die Wollappen von 4–5 *g* mit 40 cm^3 Blauholzlösung und 400 cm^3 destilliertem Wasser. Calciumsalze müssen vermieden werden. Sind Nuance und Intensität gleich, so kann man sagen, daß die Hölzer ziemlich gleichwertig sind. Ist die Färbung der Probe stärker als die des Typs, so ist entweder das Holz farbstoffreicher oder mehr oxydiert. Letzteres kann hauptsächlich bei Campeche-Campeche-Hölzern vorkommen, und um Irrtümer zu vermeiden, sollte man die äußeren Schichten zur Prüfung nicht verwenden.

Um den Oxydationsgrad festzustellen, macht man eine zweite Färbung mit einer oxydierenden Beize, d. h. auf Wolle, die Chromsäure enthält und z. B. mit 1% Kaliumbichromat, 0,44% Schwefelsäure (92%ig) gebeizt ist.

Die Ausfärbung dieser Wolle gibt den Gesamtinhalt an Farbstoff. Ist die Färbung des zu untersuchenden Holzes jetzt dem Typ in Stärke und ungefähr in Nuance gleich, so kam die erste Differenz nur daher, daß das Muster etwas mehr Hämatein enthielt. Bleibt die Differenz gleich, so ist das Muster besser als der Typ. Durch Vergleichsausfärbungen stellt man den Wertunterschied fest. Ist das Muster schwächer als der Typ, so enthält das zu untersuchende Holz weniger Farbstoff.

Der Extraktfabrikant macht selten diese Wertbestimmung, da er nur auf Abladung kauft und feststellen muß, ob ihm die gewünschte Qualität geliefert wurde. Es kommt aber öfter vor, daß Hölzer aus dem gleichen Verschiffungshafen Schwankungen von 4–6% zeigen; diese sind dann nicht zu beanstanden.

Die Untersuchung und Wertbestimmung eines Blauholzextraktes ist schon schwieriger. Hier stellen sich z. B. folgende Fragen: ist der Extrakt abgeklärt oder unabgeklärt, rein oder coupiert, oxydiert und in welchem Grade. Man muß immer von einem bestimmten Typ ausgehen, dessen Zusammensetzung man genau kennt. Eine kleine Voruntersuchung zeigt schon ungefähr, mit was für einem Typ man vergleichen muß.

b) Untersuchung unoxydierter Blauholzextrakte. Ist der Extrakt bei 36° *Bé* dünnflüssig, so ist er ziemlich sicher aus geringwertigem Holz hergestellt oder mit Melasse coupiert. Ist er dick und zähflüssig oder erscheinen sogar beim 28–30° *Bé* starken Extrakt feine Hämatoxylinnadeln, so weiß man, daß man einen guten Blauholzextrakt in Händen hat. Beim oxydierten flüssigen Extrakt sieht man meistens die Hämateinkrystalle. Ist der Extrakt fest und beim Lösen etwas harzig, ohne Krystalle zu zeigen, so gibt man Essigsäure von 20% hinzu; beim oxydierten Extrakt erscheinen dann reichlich Hämateinkrystalle. Man kann auch mit einer Ausfärbung auf Baumwolle und Kupfersulfatpassage den Oxydationsgrad rasch feststellen (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* 68, 262).

Der unoxydierte Extrakt wird wie das unoxydierte Holz ausgefärbt und ebenso verglichen. Man nimmt gewöhnlich 5 *g* Extrakt (30°) oder 2 *g* festen Extrakt auf 1 *l*. Ist der Extrakt rein, so läßt sich der Wert leicht feststellen, und man verfährt wie mit dem Holz. Erhält man große Differenzen, so muß man annehmen, daß der Extrakt coupiert ist. Große Nuancendifferenzen weisen meistens

auf einen Gelbzusatz. Beim jetzigen Stande der Blauholzextraktindustrie ist diese Untersuchung der Extrakte sehr schwierig geworden, da selten die Nuance des zu untersuchenden Extraktes mit dem bekannten Typ übereinstimmt, und es lassen sich hier keine bestimmten Vorschriften geben. Die meist angewandte Coupage sind Melasse und Gerbstoff; bei der Feststellung dieser Zusätze hilft eine vielseitige Erfahrung am besten. Die Melasse erkennt man am Geruch des Extraktes und an seiner Dünnflüssigkeit. v. COCHENHAUSEN (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 877) empfiehlt zur Feststellung eines Melassezusatzes, eine Aschenbestimmung zu machen, und gibt für einen reinen Extrakt, der 40% Wasser enthält, 1,2%, für Melasse 10% Asche an. Diese Zahlen stimmen nicht. Der Melassezusatz kann besser nachgewiesen werden, wenn man das Hämatoxylin und Hämatein mit Eisenoxydhydrat behandelt, das auch noch die Gerbstoffe fällt. Wenn die Gerbstoffe auch gefällt wurden, so sollen in einem normalen Extrakt nicht mehr als 2–2,5% nichtausfällbare Stoffe enthalten sein. Bei Melassezusatz sind diese Zahlen noch höher; andere Zusätze können aber diese Zahlen auch erhöhen, hauptsächlich wenn man oxydierte Extrakte hat. Man sollte dann den Zuckergehalt mit FEHLINGscher Lösung nach Inversion ungefähr feststellen, indem man die Zuckerreaktion, die man mit einem reinen Extrakt erhalten kann, berücksichtigt. Eine genaue Methode für den Melassenachweis läßt sich nicht geben. Ein Gerbstoffzusatz ist noch schwieriger zu bestimmen; man braucht dazu ziemliche Erfahrungen. Auf Wolle wirkt der Gerbstoffzusatz wie eine Fälschung, auf Baumwolle hat ein Gerbstoffzusatz eher Berechtigung; doch auch hier werden die erhaltenen Nuancen leerer und grauer als mit reinem Blauholzextrakt. Eine Ausfärbung auf Baumwolle zeigt diese Zusätze ziemlich deutlich.

HOUZEAU (*Dinglers polytechn. Journ.* **190**, 242) gibt ein Verfahren zur Feststellung des Gerbstoffgehaltes an, wobei er hauptsächlich Kastanienextrakt in Betracht zieht, das auf der Extraktion mit Alkohol und Äther beruht, aber keine zuverlässigen Zahlen ergibt. v. COCHENHAUSEN gibt zum Nachweis von Gerbsäure folgende Reaktion an: Man setzt einer Lösung von 5 *g* Extrakt-Trockensubstanz im Liter Wasser $^2/_3$ des Volumens an gelbem Schwefelammonium hinzu; es fällt bei reinem Extrakt unter Dunkelfärbung der Lösung ein schwacher brauner, flockiger Niederschlag aus, bei gerbstoffhaltigen Extrakten sofort unter Hellfärbung ein dicker, milchiger, hellgrauer Niederschlag. Bei Lösungen von 1 : 1000 ist die Reaktion noch deutlicher. Ist der Extrakt nicht alkalisch, so kann man einen Gerbstoffgehalt durch Zusatz von 1% Gelatinelösung feststellen. Man setzt einer 1–2%igen Blauholzlösung 10 cm^3 Gelatinelösung (v. COCHENHAUSEN, *Ztschr. angew. Chem.* **1904**, 880) zu. Im reinen Extrakt bildet sich ein rotvioletter Niederschlag, in dem mit Gerbstoff versetzten Extrakt ein reichlicher gelber Niederschlag. Der Farbenumschlag kommt daher, weil die Gerbstofflösung sauer wirkt (J. ZÜBELEN). Zur Untersuchung von Blauholz wurden noch colorimetrische Methoden empfohlen von MAFFAT (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **61**, 450) und AGLOT (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **62**, 250); sie sind aber nicht brauchbar.

Es wurde auch eine quantitative Methode empfohlen: das Hämatoxylin sollte zuerst bei Gegenwart von Ammoniak oxydiert werden und dann das Gesamthämatein mit Tonerdehydrat gefällt, getrocknet und gewogen werden. Diese Methode ist auch nicht brauchbar, da die Gerbstoffe ebenfalls gefällt werden.

Die Verfälschung des Blauholzextraktes ist für die Extraktfabrikanten immer etwas Unangenehmes; da aber viele Färber nur billige Extrakte kaufen, sind die Fabrikanten meistens gezwungen, zu diesem Mittel zu greifen. In neuerer Zeit zeigte sich immerhin ein Umschwung, und viele Färber verlangen heute nur noch reine Blauholzextrakte, die sich doch wesentlich billiger stellen als die verfälschten. MAFFAT (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **61**, 428) gibt für französische Extraktfabriken Coupage an von 25–56% Melasse und 5–50% Kastanienextrakt.

Hat ein Gelbzusatz zum Blauholzextrakt stattgefunden, so beeinflußt dieser die Färbungen sehr stark, hauptsächlich bei dunklen Färbungen, die vorteilhafter erscheinen. Färbt man hell aus und hat ein Gelbzusatz stattgefunden, so werden die Färbungen grau. Vergleichtypen sollen hier aushelfen. Die Nuancendifferenzen in den Ausfärbungen, die ja oft von einem Blauholzextrakt zum anderen festzustellen sind, verursachen auch viele Schwierigkeiten bei der Untersuchung. Man kann sagen, daß nur derjenige, der über große Erfahrungen auf diesem Gebiete verfügt, einigermaßen genaue Schlüsse ziehen kann.

Eine gute Methode für die Wertbestimmung eines Extraktes ist folgende: Man oxydiert etwa 100 *g* Blauholzextrakt (30°) von Typ und Muster unter ganz gleichen Bedingungen mit genügend Kaliumbichromat (8–10%), reduziert mit Natriumbisulfit und druckt auf Baumwollstoff, dämpft und wäscht. Kleine Differenzen von 3–5% im Farbstoffgehalt kommen mit dieser Methode auffallend gut zum Vorschein (J. ZÜBELEN).

Wasserbestimmung. Der Extrakt wird bei 105–108° getrocknet. Blauholzextrakt in Kuchen enthält gewöhnlich 14–16%, granulierter Extrakt 4–6% Wasser.

c) Untersuchung der oxydierten Hölzer und Extrakte. Das oxydierte Blauholz wird, wie schon angegeben, extrahiert, oder man löst 2 *g* festen oder die entsprechende Menge eines flüssigen Extraktes und stellt mit destilliertem Wasser auf 1 *l* ein. Zum Vergleich soll man möglichst Typen von bekannter Oxydation haben.

Färbt man auf mit Chromoxyd gebeizte Wolle, so erhält man hauptsächlich die Hämateinfärbung. Die Ausfärbung auf Wolle, die Chromsäure und Chromoxyd enthält, gibt den Gehalt an Hämatoxylin und Hämatein. Verwendet man Wolle, die nur Chromsäure enthält, oder noch mit Kupfersulfat gebeizt ist, so kann man bei hochoxydiertem Extrakte eine Überoxydation des Hämateins auf der Faser erhalten. Die Ausfärbungen auf Baumwolle geben auch deutliche Resultate. Da die oxydierten Extrakte oft leicht alkalisch sind, gibt man dem Färbebade etwas Essigsäure zu, bis dieses ganz schwach sauer ist. Die Verfälschungen des oxydierten Extraktes sind schwieriger nachzuweisen als die des unoxydierten; bei nicht genügender Erfahrung müssen mehrere vergleichende Färbungen gemacht werden.

Eine Untersuchungsmethode für oxydierte Extrakte haben die WEST IND. CHEM. WORKS, Jamaica, herausgegeben; diese Methode beruht auf dem Prinzip der vollständigen Oxydation des

Hämatoxylins mit Natriumnitrit im Färbebad und Ausfärben auf Wolle, deren Beize nicht oder nur leicht oxydierend wirkt. Durch eine Vorprüfung stellt man ungefähr den Oxydationsgrad des Extraktes fest und färbt dann gegen einen bekannten Typ aus. Stimmt die Färbung des zu untersuchenden Musters mit der Färbung des Types, so war die verwendete Menge Natriumnitrit richtig. Ist der zu untersuchende Extrakt mehr oder weniger oxydiert als der Typ, so variiert man die nötige Nitritmenge, bis Übereinstimmung erzielt ist. Aus der verbrauchten Nitritmenge läßt sich dann der Oxydationsgrad berechnen.

Über Wertbestimmung von Blauholz und Blauholzextrakten s. auch D. POPOW, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 849; ANONYMUS, *Ztschr. f. ges. Textilind.* **31**, 426 [1928].

Verwendung. Über die Anwendung des Blauholzes und der Blauholzextrakte s. Färberei unter Wolle und Seide (Bd. **IV**, 37, 65).

Der Weltverbrauch an Blauholz dürfte etwa 70 000 *t* betragen. *Zübelen* †.

Berberitzenwurzel, Sauerdornwurzel, entstammt der Berberis vulgaris L., einer Pflanze, die in ganz Europa und Indien wild wächst. Die Wurzelrinde enthält bis zu 17%, der Stamm weniger, eines durch einen rein gelben Ton ausgezeichneten Farbstoffs, des Berberins (Xanthopikrins), der auch als Alkaloid verwendet wird. Es ist der einzige in der Natur vorkommende basische Farbstoff. Eigenschaften, Formel u. s. w. sind bereits in Bd. **I**, 215; **II**, 289, gegeben worden.

Die Berberitzenwurzel wurde mitunter noch zum Färben von Leder und Seide verwendet. Berberin färbt im neutralen Bade Wolle, Seide und tannierte Baumwolle direkt (gelb) an wie die künstlichen basischen Farbstoffe.

Camwood, Gabanholz, Poa-Gaban, ist ein aus Afrika stammendes, dem Barwood ähnliches Rotholz. Es wird wie Sandelholz (s. d.) zum Färben von Wolle mit Tonerdebeize verwendet. Die erzielte Färbung ist blauer als die mit Sandelholz und Barwood (s. d.).

Das Holz enthält kein Santalin, wie man früher annahm, sondern eine mit diesem isomere Verbindung, Isosantalin, $C_{22}H_{16}O_6(OCH_3)_2$, ein braunes Pulver, das bei 290–300° verkohlt und ein rotbraunes Kaliumsalz bildet (P. O. NEILL und A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **113**, 125 [1918]).

Catechu s. Bd. **III**, 116.

Chica, Chicarot, Carajuru, Crajuru, ist ein Farbmaterial, das in Brasilien (am Orinoco und Rio Meta) aus den Blättern der Bigonia Chica Humb. dargestellt wird, indem man sie mit Wasser übergießt und gären läßt. Es kam in blutroten Kuchen unter dem Namen Carneru oder Vermillon americanum in den Handel. Der in ihm enthaltene Farbstoff, Chicarot, wird durch Extraktion mit angesäuertem Alkohol und Fällen der Lösung mit Ammoniumcarbonat erhalten (J. B. BOUSSINGAULT, *Ann. Chim.* [2] 27, 315 [1824]; O. L. ERDMANN, *Journ. prakt. Chem.* **31**, 198). Er ist blut- oder zinnoberrot, amorph, nimmt beim Reiben goldgrünen Metallglanz an, ist in fixen und kohlensauren Alkalien mit braunroter Farbe löslich und mit Fetten mischbar. Seine Zusammensetzung soll der Formel $C_8H_8O_3$ entsprechen. Der Farbstoff dient den Eingeborenen zum Färben der Haut.

Chinesischgrün, Chinagrün, Lo-kao, dürfte der einzige natürliche grüne Baumwollfarbstoff sein. D. KÖCHLIN-SCHOUCH (Mülhausen i. E.) wurde 1848 auf ihn aufmerksam. N. RONDOT, J. PERSOZ und A. F. MICHEL beschrieben seine Herkunft, Darstellung und Benutzung zum Färben in einem ausführlichen Bericht. Die Pflanzen, aus denen der Farbstoff gewonnen wird, gehören der Familie Rhamnus, u. zw. den Spezies Rh. chlorophorus und Rh. utilis, wahrscheinlich auch noch anderen Arten an. Die Rinde der Zweige und der Wurzel liefert ihn. Da der Preis des Farbstoffs bis 1500mal so teuer als die Rinde ist, so muß seine Darstellung langwierig und die Ausbeute sehr gering sein.

Die Rinde wird mit heißem Wasser in Eisenkesseln ausgekocht. Die Flüssigkeit wird am nächsten Tage durchgeseiht, mit Pottasche oder Kalkmilch versetzt und zum Färben großer Baumwolltücher verwendet. Letztere werden 10–20mal durchgezogen und nach jedem Durchgange eine Nacht lang auf einen Bleichplan gelegt. Der Farbstoff wird schließlich in kaltem klaren Wasser durch Reiben mit der Hand von dem Gewebe entfernt. Er setzt sich zu Boden und wird im Schatten getrocknet. Fünf Fabriken in A-zé können nicht mehr als 18–24 *kg* Lo-kao im Jahre liefern. Es bildet dünne, brüchige Blättchen von dunkelgrüner, ins Violette stechender Färbung, nicht sublimierbar. Das Grün scheint mit Wasser nur eine Suspension zu geben. Viele Säuren, wie Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Salze, phosphorsaure und borsaure, fettsaure Alkalisalze begünstigen die Lösung. Wissen-

schaftliche Untersuchungen (S. CLOEZ und GUIGNET, *Bull. Soc. chim. France* [2] 17, 247 [1872]; R. KAYSER, *B.* 18, 3417 [1885]; A. RÜDIGER, *Arch. Pharmaz.* 252, 165 [1914]) ergaben, daß das Chinesischgrün ein Glucosid „Lokaonsäure" enthält, gebunden an Kalk und Tonerde, das man als krystallinische Ammoniumverbindung, $C_{42}H_{45}O_{25} \cdot NH_4$, isolieren kann. Sie ist eine blauschwarze Masse, unlöslich in den üblichen Solvenzien, tiefblau in Ammoniak löslich. Schwefelwasserstoff färbt die Lösung blutrot. Die Hydrolyse führt zu Rhamnose („Lokaose") und Lokansäure, $C_{36}H_{36}O_{21}$, einem violettschwarzen, krystallinischen Pulver, in Alkalien mit violettblauer Farbe, in *konz.* Schwefelsäure kirschrot löslich. Diese Substanz gibt in der Kalischmelze Phloroglucin neben einer schlecht definierten Substanz, Delokansäure ($C_{15}H_9O_6$?). Lo-kao scheint ein Flavonderivat zu sein.

M. BRIDEL und C. CHARAUX (*Compt rend. Acad. Sciences* 180, 1047 [1925]) isolierten aus der Stammrinde des Kreuzdorns ein Glucosid, Rhamnicosid, $C_6H_{30}O_{15} + 4\,H_2O$, das sie für die Stammsubstanz des Chinagrüns halten. Es gibt bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Rhamnicoganol, $C_{15}H_{12}O_6$, neben Glucose und Xylose.

Der Farbstoff findet in China umfassende Anwendung zum Färben von Baumwolle und Seide und liefert ein schönes blaustichiges Grün von großer Lichtbeständigkeit. Im schwach alkalischen Bade zieht er direkt auf Baumwolle. In reduzierter Form wird er als Küpenfarbstoff gebraucht, namentlich für Seide. Er färbt diese dann aber blau und muß deshalb mit einem gelben Farbstoff (Kreuzbeeren, Pikrinsäure) kombiniert werden, um grüne Färbung zu erzeugen. In Europa ist die Verwendung des Lo-kao nicht über Versuche hinausgekommen.

Literatur: N. RONDOT, J. PERSOZ und A. F. MICHEL, Notice du vert de Chine et de la teinture en vert chez les Chinois. Paris, Lahure & Co. 1858. — LÖFFLER, Das Chinagrün. Weimar 1861.

Chlorophyll, der grüne Farbstoff der Pflanzenblätter, wurde zuerst von BERZELIUS (*A.* 27, 296 [1838]) zu isolieren versucht. F. VERDEIL (*Compt. rend. Acad. Sciences* 33, 699 [1851]) stellte ihn mit dem Blutfarbstoff in eine Parallele; die später durch Forschungen HOPPE-SEYLERS (*Ztschr. physiol. Chem.* 3, 339 [1879]; 4, 193 [1880]; 5, 75 [1881]), NENCKIS und MARCHLEWSKIS (*B.* 34, 1687 [1901]; *B.* 29, 2877 [1896]) genauer begründet wurde. Sieht man von zahlreichen, wertvollen Einzelbeobachtungen ab (E. SCHUNCK, G. G. STOCKES, G. BORODIN), so setzt eine erfolgreiche systematische Erforschung des Blattgrüns erst mit den Untersuchungen R. WILLSTÄTTERS 1906 ein (*A.* **350**, 1, 48 [1906]; **354**, 205 [1907]; **355**, 1 [1907]; **358**, 205, 267 [1907]; **361**, 1, 33 [1909]; **373**, 227 [1910]; **378**, 1, 18, 73 [1910]; **380**, 148, 154, 177 [1911]; **382**, 129 [1911]; **385**, 156, 188 [1911]; **387**, 317 [1911]; **390**, 269 [1912]; **396**, 180 [1913]; **400**, 182, 237 [1914]; *B.* **47**, 2832 [1914]; **48**, 1540 [1915]; *B.* **50**, 1791 [1917]; *A.* **418**, 121 [1919]; s. auch H. FISCHER und A. TREIBS, *A.* **466**, 188, 243 [1928]; A. TREIBS und E. WIEDEMANN, *A.* **496**, 264 [1928]). Dieser erst isolierte das Pigment in chemisch reiner Form und wies nach, daß es komplex gebundenes Magnesium als Wesensbestandteil, dagegen weder Phosphor noch Eisen enthält. Er arbeitete genaue Darstellungs- und quantitative Bestimmungsmethoden aus und stellte zahlreiche Abbauprodukte her, die auf die Konstitution des Körpers helles Licht warfen. Es ergab sich:

Chlorophyll ist ein Ester. Bei der Behandlung mit Alkalien spaltet es sich in Methylalkohol, Phytol und Chloropylline. Phytol ist ein ungesättigter, primärer Alkohol der Formel $C_{20}H_{39} \cdot OH$ mit verzweigter Kohlenstoffkette (farbloses Öl, Kp_{9-10} 203–204°; D_4^{20} 0,852; n_D^{20} 1,4638), der 1 *Mol.* Brom zu addieren vermag. Die Chlorophylline sind Verbindungen sauren Charakters und enthalten noch das gesamte Magnesium des Ausgangsmaterials. Erhitzt man sie mit alkoholischen Alkalien auf hohe Temperatur, so liefern sie farbenprächtige, intensiv fluorescierende Abbauprodukte mit 3, 2 und 1 Carboxyl, die Phylline (Glauko-, Rhodo-, Pyrro-, Phyllophyllin), und schließlich das carboxylfreie Äthiophyllin, $C_{31}H_{34}N_4Mg$, dessen MgO-Gehalt 8% beträgt. Alle Phylline enthalten 4 Stickstoffatome auf 1 Atom Magnesium. Mit Säure behandelt, spalten sie dieses ab und geben mehr- und einwertige Carbonsäuren, die neben sauren auch basische Eigenschaften aufweisen und als Porphyrine (Glauko-, Rhodo-, Pyrro- und Phylloporphyrin) unterschieden werden. In den Phyllinen und Porphyrinen sind 4 Pyrrolkerne anzunehmen.

Bei der Behandlung mit Säuren erfährt Chlorophyll eine augenfällige Farbenveränderung. Es entsteht magnesiumfreies Phäophytin, ein blauschwarz gefärbter, wachsartiger Körper, in heißem Alkohol ziemlich schwer löslich. Es ist schwach basischer Natur und verbindet sich leicht mit Metallsalzen zu intensiv gefärbten, sehr beständigen Komplexverbindungen. Mit Hilfe GRIGNARDscher Lösungen kann man ihm leicht wieder Magnesium einverleiben. Phäophytin wird am zweckmäßigsten durch Behandlung von rohem, alkoholischem Chlorophyllextrakt mit Oxalsäure dargestellt. Es spaltet bei der Einwirkung von Alkalien Methylalkohol und Phytol ab, ist also selbst als primäres Verseifungsprodukt des Chlorophylls aufzufassen. Phytol macht etwa $1/_3$ des Chlorophyllmoleküls aus. Man kann es leicht durch Methyl- oder Äthylalkohol im Molekül verdrängen, wenn man auf die

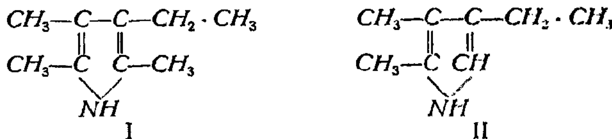
betreffende alkoholische Blattgrünlösung ein in grünen Pflanzenteilen enthaltenes Enzym, die Chlorophyllase, welche esterifizierende Eigenschaften hat, einwirken läßt. Es entstehen so krystallisierte Analoge (Methyl- und Äthylchlorophyllide) des natürlichen Farbstoffs. Dieser selbst kann aus seinen Spaltprodukten, Phytol und Chlorophyllin, durch eben jenes Enzym aufgebaut werden (vgl. W. LJUBIMENKO, Bull. Acad. St. Petersburg [6] 1923, 129; *Chem. Ztrlbl.* 1926, I, 3161). Phäophytin liefert weiterhin zwei charakteristische Zersetzungsprodukte, Phytochlorin e, $C_{34}H_{34}O_5N_4$, und Phytorhodin g, $C_{34}H_{34}O_7N_4$. Ersteres, eine Tricarbonsäure, deren eines Carboxyl in Lactamform vorliegt, letzteres eine Tetracarbonsäure, von deren Carboxylen sich nur zwei oder drei in freiem Zustande befinden.

Aus der Bildung dieser beiden Körper muß man schließen, daß auch Chlorophyll selbst ein Gemisch zweier Komponenten (*a* und *b*) ist. Ihre Isolierung gelang. In allen untersuchten Pflanzen findet sich ein und dasselbe Chlorophyllgemisch, u. zw. fast ausnahmslos von der Komponente *a* 3mal so viel wie von der Komponente *b*. *a* ist blauschwarz gefärbt und entspricht der Formel $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, *b* ist grauschwarz und hat die Zusammensetzung $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$. *a* krystallisiert in charakteristischen Drusen dünner, lanzettförmiger Blättchen und fließt bei 117–120° nach vorhergehendem Sintern zusammen. *b* ist gleichfalls mikrokrystallinisch, sintert bei 86–92°, wird bei 120–130° zähflüssig und bläht sich dann auf. *a* löst sich in Alkohol blaugrün mit tiefroter Fluorescenz, *b* gelbstichig-grün mit braunroter Fluorescenz. Beide Substanzen können leicht in kolloidale Lösung gebracht werden.

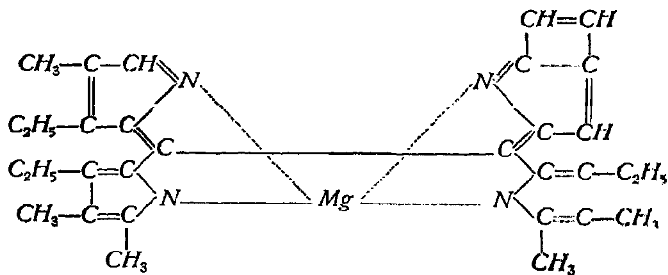
Die Oxydation der Chlorophyllderivate führt stets zum gleichen Resultat. Neben Essigsäure, Kohlensäure u. s. w. entstehen Hämatinsäureimid (I) und Methyläthylmaleinimid (II):



Hämatinsäure ist als Oxydationsprodukt des Blutfarbstoffs bekannt. Die Reduktion von Chlorophyllabkömmlingen wie von Hämin führt zu einem komplizierten Gemisch von Pyrrolbasen: Phyllopyrrol, $C_9H_{15}N$(I), Isohämopyrrol (II), $C_8H_{13}N$ u. s. w.



Doch sind die Unterschiede des Blatt- und Blutfarbstoffs weit durchgreifender als ihr Gemeinsames. Jener ist eine Magnesium-, dieser eine Eisenverbindung. Jener ist an Phytol, dieser an Globin gebunden. Dazu kommen wichtigste Verschiedenheiten im Farbstoffkern.



Von der Kompliziertheit des Chlorophyllmoleküls bekommt man eine Vorstellung, wenn man die nebenstehende Formel des Äthiophyllins betrachtet, die ihm mit einiger Wahrscheinlichkeit nach WILLSTÄTTER zukommt.

Chlorophyll vermittelt in der Pflanze unter dem Einfluß des Sonnenlichtes die Bildung der Stärke aus Kohlensäure und Wasser.

So viel über die wissenschaftliche Erforschung des Chlorophylls. Zur technischen Herstellung chlorophyllhaltiger Produkte benutzt man fast ausschließlich Brennesseln, selten Heu, als Extraktionsmittel hochprozentigen (nicht unter 75%) Äthylalkohol, der nicht mit Pyridinbasen, sondern mit 5% Holzgeist denaturiert ist. Getrocknete Brennesseln bester Qualität, die „gerebelt", d. h. nicht mit der Sichel abgeschnitten, sondern mit der Hand abgestreift wurden, so daß sie frei von Strünken sind und neben den Blättern nur die Spitze der Pflanze enthalten, geben etwa 5%, Heu nur 1,5 bis höchstens 2% Extrakt.

Die gepflückten Brennesseln müssen in flacher Schicht unter häufigem Wenden gut getrocknet werden, da feuchte Ware das Aufbewahren nicht verträgt, sondern schimmelt und unter Wärmeentwicklung fault, wobei der Farbstoff zerstört wird. Dann werden sie in den bekannten Vegetabilienpressen zu Ballen von 50–100 *kg* verpreßt und können so beliebig lange aufbewahrt werden. Vor der Beschickung der Apparate werden die gepreßten Nesseln zerkleinert, wodurch eine bessere Ausnutzung des Füllraums und bessere Ausbeute erzielt wird.

Der Extraktionsapparat besteht in allen Teilen aus Kupfer und darf an keiner Stelle, die mit dem Farbstoff in Berührung kommt, Eisen enthalten, da letzteres sich mit den vorhandenen Kupferverbindungen umsetzen und nicht nur selbst aufgezehrt werden, sondern auch den grünen

Farbstoff zerstören würde. Es sei hierbei vorweg bemerkt, daß Kupfer in geringen Mengen ein wesentlicher Bestandteil jedes schön grün gefärbten technischen Chlorophylls ist. Pro 1 m^3 Füllungsraum des Extrakteurs kann man 100—120 *kg* gepreßte und geschnittene Nesseln rechnen, die ziemlich fest in den Apparat eingedrückt werden. Man wählt die Apparate indessen selten größer als 1—1½ m^3, weil die Extraktion sonst leicht an einigen Stellen unvollständig bleibt und auch das Ausblasen des Alkohols Schwierigkeiten verursacht. Der Apparat wird mit Nesseln beschickt, denen man auf je 10 *kg* Nesseln 100 *g* krystallisiertes Kupfersulfat in Form einer *konz.* wässerigen Lösung zufügt. Dann wird die Extraktion so lange kontinuierlich fortgeführt, bis eine am Probehähnchen entnommene Probe nur noch schwach grün gefärbt ist. Im allgemeinen nimmt man nicht allen Farbstoff aus den Blättern, weil der letzte Rest nicht mehr den Dampf- und Spiritusverbrauch lohnt. Bei einem Apparat von 0,5 m^3 Fassungsraum, der mit etwa 60 *kg* Nesseln beschickt ist, ist die Extraktion in etwa 5h beendet. Hierauf gewinnt man durch Einblasen von direktem Dampf den in den Nesseln verbliebenen Alkohol wieder. Schließlich wird aus der im unteren Teil des Apparats angesammelten Extraktlösung der Alkohol abdestilliert und der Extrakt samt Kondenswasser in Eimer abgezogen.

Das so gewonnene Rohchlorophyll enthält außer Wasser und Pflanzenwachs alle möglichen Extraktstoffe und zuckerartige Verbindungen, ferner Pflanzenteile, die vom Filtertuch nicht zurückgehalten wurden, und durch Überhitzung zersetzte Partikel. Zur Reinigung verwendet man sog. 90er-Handelsbenzol, welches nur die Farbstoffe und wachsartigen Körper aufnimmt. Man bringt in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kupfergefäß das Rohchlorophyll mitsamt der braungefärbten, von Chlorophyllklümpchen durchsetzten wässerigen Brühe mit dem Benzol zusammen, fügt noch etwas Wasser hinzu und rührt so lange, bis sich die Klumpen vollständig gelöst haben. Man läßt dann gut absitzen, entfernt die untere wässerige Schicht, hebt die schlammige Zwischenschicht für die nächste Operation auf und destilliert aus der oberen Schicht, der klaren, benzolischen Lösung des Chlorophylls, in einer besonderen Kupferblase mit indirektem Dampf das Benzol möglichst vollständig ab, wobei der reine Extrakt hinterbleibt. Man erhält etwa 5% der getrockneten Nesseln an diesem sog. Reinchlorophyll. Dieses bildet die Grundlage für die verschiedenen Handelsprodukte, zu deren Herstellung es auf gewisse Farbstärken eingestellt, d. h. mit Fetten u. dgl. verschnitten wird. Zum Verschnitt benutzt man Schweinefett oder das billigere Palmkernfett, auch Vaseline; doch ist letztere weniger zu empfehlen. Die Vermischung muß unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln bei nicht zu hoher Temperatur und unter stetem Rühren vonstatten gehen. Bei unzweckmäßigem Operieren bildet sich ein schwarzer, unlöslicher Bodensatz.

Setzt man die Farbkraft des obenerwähnten sog. Reinchlorophylls gleich 100, so ist die der gangbarsten Handelsmarken „fett- und öllöslichen Chlorophylls" 30—40, d. h. man mischt zur Herstellung der letzteren 3 bzw. 4 Tl. Reinchlorophyll mit 7 bzw. 6 Tl. Fett. Billigere Qualitäten macht man 20%ig, bessere bis 50%ig. Waren mit über 50% Gehalt an sog. Reinchlorophyll oder, richtiger gesagt, mit weniger als 50% absichtlichen Beimischungen sind kaum im Handel, wenn man von dem „spritlöslichen" Chlorophyll absieht, das ziemlich reinen Extrakt ohne Fettzusatz vorstellt und das nur einen geringen Prozentsatz spirituslöslichen Ricinusöls od. dgl. zwecks Erzielung einer handlicheren Konsistenz enthält.

Die eben genannten Handelswaren bilden eine in dicker Schicht fast schwarze, geschmeidige Masse, die ungefähr die Konsistenz von Schweinefett besitzt.

Das Handelschlorophyll (sog. öllösliches Chlorophyll) ist klar und reichlich löslich in Benzol, in Fetten, fetten und ätherischen Ölen, z. B. Terpentinöl, Wachsen, Stearin, Mineralölen und Seifen. In verdünnter benzolischer Lösung oder auf weißes Papier aufgestrichen, zeigt es eine reingrüne Farbe, die aber schon nach wenigen Stunden in ein blaustichiges Grün übergeht, welches dann sehr lichtbeständig ist und sich monatelang im Sonnenlicht hält. Die Lösungen besitzen keine Fluorescenz. Durch geeignete Oxydation kann man auch schon dem Extrakt den Blaustich erteilen.

Man benutzt das Chlorophyll zum Färben bzw. Bleichen von Mineralöl, Baumwollsaat-, Oliven- und ähnlichen Ölen, früher z. B. in großen Mengen in Rußland für kirchliche Zwecke, zum Färben von Wachsen, Wachspräparaten, Vaseline und kosmetischen Präparaten, Nahrungs- und Genußmitteln, Medikamenten, wohl auch

von Stearinkerzen und in der Lederindustrie, besonders aber zum Färben und Bleichen von Seifen. Es ist hier besonders wegen seiner großen Farbbeständigkeit gegenüber den Alkalien von Wert. Man kann es sowohl in Fett als auch in Alkali, als auch direkt in der Seife lösen oder der Seife, in Terpentinöl oder Wasserglas gelöst, zufügen. In sehr geringen Mengen zugesetzt, übt es eine bleichende Wirkung auf Pflanzenöle und Seife aus; diese ist jedoch keinem chemischen Bleichprozeß, sondern wohl lediglich der Verdeckung des gelben Farbtons zuzuschreiben. Etwa 10 *g* des handelsüblichen Chlorophylls genügen, um 100 *kg* Seife zu bleichen, 20 *g* verursachen schon einen deutlichen Grünstich, 50—100 *g* eine kräftige Grünfärbung.

In neuerer Zeit hat Chlorophyll Bedeutung als Heilmittel erlangt. Es wirkt stark blutbildend, steigert die Herztätigkeit und regt Darmsekretion und Peristaltik an (E. BÜRGI, Therap. Monatsh. **32**, 1, 33 [1918]). Das Chlorosan-BÜRGI (CHLOROSAN A.-G.) kommt in Form von Tabletten in den Handel, deren jede 0,03 *g* Chlorophyll und 0,005 *g* Eisen enthält (s. auch R. GRIGORIEW, *Biochem. Ztschr.* 98, 284 [1919]; E. BÜRGI und Mitarbeiter, ebenda **98**, 256 [1919]; H. KÖNIGSFELD, Klin. Wchschr. **1**, 322; Ztschr. ges. exp. Med. **26**, 216 [1922]). Ein eisenhaltiges Abbauprodukt des Chlorophylls (S. MATYSIAK, *D. R. P.* 376 287), dem Blutfarbstoff biologisch ähnelnd, soll ähnliche Wirkung wie Chlorosan haben. Anämosan (ZICHGRAT, Zentralbl. f. inn. Med. **46**, 121 [1925]) enthält neben Chlorophyll Kieselsäure; es dient zur Behandlung von Anämien. Vitaminose ist ein eisenhaltiges, vitaminreiches Chlorophyllpräparat, aus Spinat u. s. w. und Pflanzeneiweiß dargestellt (V. KLOPFER, *D. R. P.* 352 363 [1920]). Über die Verwendung von Chlorophyll als Sensibilisator s. J. BÖHLI, *Helv. chim. Acta* **1929**, 138.

Alle technischen Chlorophylle enthalten etwas Kupfer, dessen Menge in der reinsten Qualität, dem obenerwähnten sog. Reinchlorophyll, bis 1% steigen kann. Das Kupfer ist als Kupferphäophytin im Handelsprodukt enthalten. Es ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig.

Bei der Untersuchung von Chlorophyll ist natürlich in erster Linie die Farbkraft zu berücksichtigen. Der Farbenvergleich mit einer Normalware von bekanntem Gehalt geschieht im Colorimeter in Benzollösung. Unter Umständen prüft man noch auf die Anwesenheit von Teerfarbstoffen und bestimmt die Kupfermenge, letztere am besten elektrolytisch im Glührückstande.

Außer dem öllöslichen Chlorophyll, das in seinen reineren Qualitäten sich noch in hochprozentigem Spiritus, nicht aber in verdünntem Alkohol und Wasser löst, wird auch noch ein spiritus- und wasserlösliches Chlorophyll hergestellt. Dieses ist eine tief dunkelgrüne Lösung, die durch Verseifung des oben genannten gereinigten Rohchlorophylls erzeugt wird. Zur Herstellung des wasserlöslichen Chlorophylls verfährt man, wie folgt:

Das sog. Reinchlorophyll wird mit einer wässerigen Lösung von reinem Ätznatron — u. zw. verwendet man auf je 1 *kg* Chlorophyll 150 *g* festes Ätznatron und 10 *l* Wasser — verseift, d. h. vorsichtig am Rückflußkühler so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Ausschütteln mit Äther diesen nicht mehr grün, sondern rein gelb färbt. Dieser Punkt ist nach etwa 5 h erreicht. Dann wird heiß mit einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium versetzt, solange noch eine Fällung entsteht, der dunkelgrüne Niederschlag noch heiß von der Flüssigkeit abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Hierauf wird der rohe Chlorophyllkalk zunächst längere Zeit mit kaltem und dann mit heißem Alkohol extrahiert, bis der Alkohol nichts mehr oder nur noch geringe Mengen auflöst. Schließlich wird der vom Spiritus befreite Chlorophyllkalk mit der auf den Kalkgehalt berechneten Menge Soda in verdünnter wässeriger Lösung durch mehrstündiges Kochen zu Chlorophyllnatron und kohlensaurem Kalk umgesetzt, von letzterem durch Absitzenlassen und Filtrieren getrennt und die wässerige Lösung durch Verdünnen mit destilliertem Wasser auf eine bestimmte Farbstärke eingestellt. Dieses wasserlösliche Chlorophyll, welches übrigens auch Spuren von Kupfer enthält, dient zum Färben von neutralen oder alkalischen, nicht aber sauren wässerigen Flüssigkeiten und von Alkohol unter 60%. Metallsalze dürfen in den zu färbenden Flüssigkeiten nicht vorhanden sein.

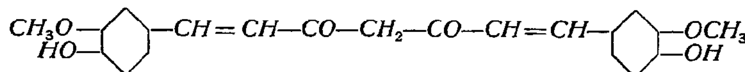
Literatur: L. MARCHLEWSKI, Die Chemie des Chlorophylls. Hamburg-Leipzig 1895. — R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll, Methoden und Ergebnissse. Julius Springer, Berlin 1913. — R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918. — F. M. SCHERTZ, *Ind. Engin. Chem.* 19, 1152 [1927]. *G. Cohn u. Weger.*

Chrysarobin s. Bd. III, 433, 744.

Chrysophansäure s. Bd. III, 435.

Curcuma, Gelbwurz, gelber Ingwer (terra merita, Souchet, Safran d'Inde, Turmeric), ist das Rhizom von Curcuma tinctoria (Zingiberaceae), die im tropischen Asien wild wächst, in China, Cochinchina und Ostindien aber auch kultiviert wird. Der Form nach unterscheidet man längliche und rundliche Wurzeln (Curcuma longa bzw. rotunda), der Herkunft nach chinesische Curcuma (beste Qualität), ostindische (Bengal, Malabar, Madras) und javanische. Gute Curcuma ist innen lebhaft

orangegelb gefärbt, fest und schwer, von stark aromatischem Geruch und zusammenziehendem Geschmack. Das färbende Prinzip, Curcumin, entspricht



der hier angeführten Formel. Sie ist durch eine vollständige Synthese sichergestellt worden (LAMPE, *B.* 51, 1347 [1918]).

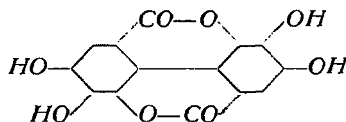
Man entzieht der Wurzel durch Behandlung mit Ligroin ätherisches Öl und extrahiert den Farbstoff darauf mittels Äthers. Er wird zunächst aus Alkohol, dann abwechselnd aus Methylalkohol und Benzol umkrystallisiert (C. L. JACKSON, *B.* 14, 485 [1881]; C. L. JACKSON und A. E. MENKE, *Amer. Chem. Journ.* 4, 77 [1882]; G. CIAMICIAN und P. SILBER, *B.* 30, 192 [1897]; A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* 85, 63 [1904]). Die Ausbeute beträgt 3—4%. Die reine Verbindung bildet gelbe Prismen mit blauem Reflex vom *Schmelzp.* 178° (JACKSON; B. S. RAO und V. P. SHINTRE, *Journ. chem. Soc. Ind.* 47 T, 54 [1928]), leuchtend rote Nadeln oder heller gefärbte Prismen vom *Schmelzp.* 183° (CIAMICIAN und SILBER). Curcumin wird durch Bleiacetat nicht, wohl aber durch Bleiessig gefällt (roter Niederschlag). Es löst sich rotgelb in rauchender Schwefelsäure; die Farbe schlägt allmählich in ein blaustichiges Rot und schließlich in Violett um.

Auf mit Curcuma getränktem Papier erzeugt Borsäure eine nach dem Trocknen hervortretende orangerote Färbung, die auf Säurezusatz nicht schwindet. Diese bekannte Reaktion wurde von E. SCHLUMBERGER (*Bull. Soc. chim. France* [2] 5, 194 [1866]) sowie von L. CLARKE und C. L. JACKSON (*Amer. Chem. Journ.* 39, 696 [1908]) und vielen anderen genauer erforscht. Sie verdankt ihr Entstehen einer borfreien, mit Curcumin isomeren Substanz, dem Rosocyanin, einer wenig beständigen, rotgefärbten, schön krystallisierten Substanz.

Curcuma ist der einzige gelbe natürliche Farbstoff, der Baumwolle direkt ohne Beize anfärbt (s. *B.* 43, 2167), eine Eigenschaft, die er wohl der Atomgruppierung $CO—C=C$ verdankt. Er zieht ferner auf metallische Beizen, wie andere β-Diketone auch (A. WERNER, *B.* 41, 1067 [1908]). Trotz seiner geringen Beständigkeit gegen Licht, Seifen und Alkalien wird er in der Baumwollfärberei noch gebraucht, besonders zum Nuancieren roter Farbstoffe, wie z. B. des Safranins. Halbstündiges Erwärmen des Stoffes in einer 60° warmen Curcumaabkochung erzeugt eine lebhaft gelbe Färbung. Auch zum Färben von Seide, zumal in China, wird Curcuma noch vielfach benutzt, ferner zum Färben von Papier, Holz, Lack und Firnis, Wachs, Butter, Öl, Käse und schließlich Reis (in Ostindien).

Die Anwendung als Reagens auf Borsäure und als Indicator ist bekannt.

Ellagsäure, Alizaringelb in Teig, von CHEVREUL zuerst in den Galläpfeln gefunden (*Ann. Chim.* [2] 9, 329 [1818]), von F. MERKLEIN und F. WÖHLER in den Benzoarsteinen (*A.* 55, 129 [1845]) entdeckt („Benzoarsäure"), ist im Pflanzenreich als Begleiterin von Gerbstoffen in freier oder gebundener Form außerordentlich verbreitet, so in



der Rinde und dem Holz vieler Eichenarten (E. VOLLBRECHT, *Collegium* 1921, 394, 418; K. FREUDENBERG und E. VOLLBRECHT, *B.* 55, 2420 [1922]; K. FEIST und H. BESTHORN, *Arch. Pharmaz.* 262, 291 [1924]; A. KURMEIER, *Collegium* 1927, 273), im Tannin (E. FISCHER und K. FREUDENBERG, *B.* 47, 2485 [1914]; M. NIERENSTEIN, *Journ. chem. Soc. London* 115, 1174 [1919]; P. KARRER, R. WIDMER und M. STAUB, *A.* 433, 288 [1923]), der Stammrinde von Abies excelsa, den Dividivischoten, den Myrobalanen, der Granatwurzelrinde, dem Holz von Quebracho colorado, in der Edelkastanie (K. FREUDENBERG und H. WALPINSKY, *B.* 54, 1695 [1921]). Die richtige Strukturformel wurde von C. GRAEBE (*B.* 36, 212 [1903]) aufgestellt. Ellagsäure ist ein gelblichweißes Krystallpulver, das zum Teil unzersetzt beim Erhitzen sublimiert und in kochendem Wasser und Alkohol sehr wenig, in Äther gar nicht löslich ist. Sie kann aus Pyridin oder Glykol umkrystallisiert werden. Eisenchlorid liefert eine schwarzblaue Tinte.

Die Säure bildet sich in reichlicher Menge beim Schimmeln von Galläpfeln (R. SCHIFF, *B.* 12, 1533 [1879]), beim Erwärmen von Gallussäureester mit Sodalösung bei Luftzutritt (F. ERNST und C. ZWENGER, *A.* 159, 32 [1871]; M. v. BRONNECK, *Monatsh. Chem.* 29, 277 [1908]), bei der Oxydation von Gallussäure mit Arsensäure oder besser Kaliumpersulfat (A. G. PERKIN und M. NIERENSTEIN, *Proceed. Chem. Soc.* 21, 185 [1905]), salpetriger Säure (Ausbeute 60%; NIETZKI) oder Ferrisulfat und Schwefelsäure (H. BLEULER und A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* 109, 529 [1916]), beim Schimmeln von Galloylglycin (M. NIERENSTEIN, Biochem. Journ. 9, 240 [1916]). Zur Darstellung extrahiert man gerbstoffhaltige Rohstoffe (Dividivi, Algarobilla) mit siedendem Wasser. Bei andauerndem Kochen oder Eindampfen der Lösung scheidet sich die Säure krystallinisch ab (A. HEINEMANN, *D. R. P.* 137033, 137034); oder man erhitzt das Material mit verdünnter Schwefelsäure, verwandelt es mit Ätznatron in das Natriumsalz, dann in das unlösliche Ammonsalz und zerlegt dieses mit einer Mineralsäure (A. HEINEMANN, *D. R. P.* 133458). Doch kann man auch Eichenrinde oder Dividivischoten mit verdünntem Alkohol ausziehen, um die Säure zu gewinnen. Aus Tannin erzielt man

leicht etwa 50% Ausbeute an Ellagsäure, wenn man die sehr verdünnte Lösung mit Soda versetzt und gut durchlüftet (H. TRUNKEL, *Arch. Pharmaz.* 248, 202 [1910]).

In der Säure wirkt die Methylolidbrücke —*CO*—*O* chromophor. Ellagsäure ist ein charakteristischer Beizenfarbstoff; sie zieht besonders gut auf Chrombeize. Auf chromierter Wolle gibt sie ein reines, ziemlich kräftiges Olivgelb von großer Lichtechtheit, auf Eisenbeize ein unbedeutendes Schwarz. Sie wurde auch unter dem Namen Gallogen als Darmadstringens empfohlen. Verwendung bei Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Saatgutbeizen: A. W. BEER, *F. P.* 580 438 [1923].

Emodin s. d., Bd. IV, 430.

Fisetholz, Fisettholz, Fustik, junger Fustik, Fustel, ungarisches Gelbholz, Bois jaune de Hongrie, du Tirol, ist das von Rinde und Splint befreite Kernholz des Gerberbaumes (Perückenbaum), Rhus cotinus (Terebinthacee), der in Südeuropa und auf Jamaica wild wächst, zum Teil auch kultiviert wird, und in Mitteleuropa oft als Zierstrauch in Gärten und Anlagen vorkommt. Das Holz stellt dünne knorrige Knüppel vor, die im Innern schön grünlich-gelb gefärbt sind. Kocht man es mit sehr verdünnter Sodalösung aus und dampft die Flüssigkeit bis zum *spez. Gew.* 1,04 ein, so scheidet sie reichliche Mengen Farbstoff ab, der in trockenem Zustande als „Cotinin" in den Handel kommt (J. NOWAKS SÖHNE und K. BENDA, *D. R. P.* 2552). Die Farbkraft des Produkts ist 60mal so groß wie die des Holzes. Ein flüssiger Extrakt wird in gleicher Weise wie Gelbholzextrakt in einer Ausbeute von 18—20% erhalten.

Im Fisetholz liegt die färbende Substanz in Form einer Glucosidgerbsäure vor, die J. SCHMID (*B.* **19**, 1734 [1886]) Fustin-Tannid genannt hat. Auf mühsame Weise aus dem heißen Extrakt des Holzes isoliert, krystallisiert sie in langen gelblichen Nadeln, die sich oberhalb 200° zersetzen. Heißer Eisessig spaltet sie in eine Gerbsäure (Sumachgerbsäure) und Fustin, gelblich-weiße, silberglänzende Nädelchen vom *Schmelzp.* 218—219°, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Alkalien. Diese Substanz ist ein Glucosid. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt sie in einen Zucker (Rhamnose?) und Fisetin, 3,3',4'-Trioxyflavonol, dessen Konstitution besonders durch Arbeiten von J. HERZIG (*Monatsh. Chem.* **12**, 177, 190 [1891]; **14**, 39 [1893]; **15**, 688 [1894]; **17**, 421 [1896]) und ST. V. KOSTANECKI (*B.* 28, 3202, 2305 [1895]) aufgeklärt wurde. ST. V. KOSTANECKI, V. LAMPE und J. TAMBOR (*B.* **37**, 784 [1904]; s. auch V. KOSTANECKI und NITKOWSKI, *B.* **38**, 3587 [1905]; K. v. AUWERS und P. POHL, *B.* **48**, 85 [1915]) gelang schließlich die vollständige Synthese. Über eine synthetische Darstellung neueren Datums s. J. ALLAN und R. ROBINSON, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 2334. Fisetin krystallisiert aus sehr verdünnter Essigsäure in gelben Krystallprismen, die bei 110° 6 *Mol.* Krystallwasser abgeben. Der *Schmelzp.* liegt oberhalb 360°. Es ist leicht löslich in Aceton und Alkohol. In alkalischer Lösung zerfällt es bei Luftzutritt in Resorcin und Protocatechusäure. Fisetin wird zweckmäßig aus Cotinin isoliert. Man kocht dieses mit starkem Alkohol aus, den man mit Essigsäure versetzt hat, und fällt mit alkoholischem Bleiacetat aus der etwas *konz.* Lösung Verunreinigungen aus. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, eingeengt und mit kochendem Wasser versetzt. Der Farbstoff fällt in gelben Flocken aus u. s. w.

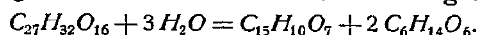
Eine Bisulfitverbindung, aus Fisetholz gewonnen, wird im *D. R. P.* 91603 (LEPETIT, DOLLFUS & GANSSER) erwähnt. Sie gibt grünstichigere und reinere Farbtöne als das Holz, scheint aber nicht in den Handel gekommen zu sein.

Fisetholz und -extrakt werden jetzt nur in ganz beschränktem Maße in der Wollfärberei für Orange oder Scharlach benutzt. Die Färbungen sind ziemlich walk- und seifenecht, aber außerordentlich lichtunecht. Die Färbung auf Tonerdebeize ist orangegelb, auf Zinnbeize orange bis scharlachrot, auf Chrombeize braun. Auch zum Färben von Leder wird das Material noch hier und da verwendet.

Gelbbeeren s. Kreuzbeeren.

Gelbbeeren, chinesische, Waifa, Hoai-hoa, Natalkörner, sind die getrockneten, unentwickelten Blütenknospen von Sophora japonica L. (Papilionacee), einem großen, im nördlichen China heimischen Baume, der auch in Frankreich und Deutschland angebaut wurde. Sie enthalten einen gelben Farbstoff, Rutin (STEIN, *Journ. prakt. Chem.* **58**, 399; **85**, 351; **88**, 280), der auch in den Blättern der Gartenraute (Ruta graveolens) und in den Blütenknospen von Capparis spinosa vorkommt und durch Auskochen der Pflanzen mit Wasser oder Alkohol isoliert wird. Rutin krystallisiert mit 2 *Mol.* H_2O in hellgelben, seideglänzenden Nadeln. Eisenchlorid färbt die

Lösungen dunkelgrün. Die Verbindung ist ein Glucosid, sie wird durch Kochen mit Schwefelsäure in Quercetin und 2 *Mol.* Rhamnose gespalten[1]:



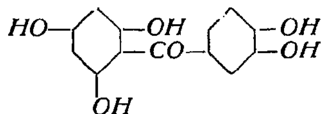
$$C_{27}H_{32}O_{16} + 3\,H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2\,C_6H_{14}O_6.$$

Quercetin ist ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich in 18 Tl. kochendem, in 230 Tl. kaltem Alkohol. Bei 120° wird es wasserfrei; es schmilzt bei 313–314° und ist sublimierbar. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün, beim Erwärmen dunkelrot; Bleiacetat erzeugt eine rote Fällung. Alkalien lösen die Verbindung mit goldgelber Farbe. Ihrer Konstitution nach ist sie 1,3,3',4'-Tetraoxyflavonol. Über ihre Formel und Synthese s. ST. V. KOSTANECKI und J. TAMBOR, *B.* **37**, 793. Die Zuckerreste haften im Rutin wahrscheinlich ebenso wie in anderen Quercetinglucosiden (Quercitrin u. s. w.) im Pyronring (G. F. ATTREE und A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 234).

In China benutzt man die Gelbbeeren zum Färben von mit Alaun präparierter Seide, namentlich den gelben Mandarinengewändern. Rutin zersetzt sich nicht wie viele andere Glucoside während des Färbens im Bade. Es färbt wesentlich anders als Quercetin. Letzteres liefert auf Wolle mit Tonerdebeize ein braungelbes Orange, mit Chrombeize Rotbraun, mit Zinnbeize Orange, mit Eisenbeize Grünschwarz. *G. Cohn.*

Gelbholz, Bois jaune, Yellow wood, ist das entrindete Stammholz des Färbermaulbeerbaumes, Morus tinctoria, Broussonetia tinctoria oder Maclura aurantiaca (Urticacee). Die Hölzer kommen als rinden- und splintfreie Blöcke von 10–80 *kg* nach Europa. Die Qualität des Holzes wechselt nach dem Ursprungsland. Die Bezeichnung, die als Ausdruck der Qualität des Holzes gilt, ist jeweilen das Land und der Verschiffungshafen. Die besten Qualitäten kommen aus Zentralamerika und Westindien. Die Südamerikaner Hölzer sind meistens von geringerer Qualität. Gute Hölzer haben ein gelborangefarbenes, fettiges Aussehen, werden an der Luft bräunlich und färben chromierte Wolle tieforangegelb. Sie geben bis doppelt soviel Extrakt wie minderwertige Hölzer. Große Stücke sind oft von Rissen durchzogen, die dann mit Maclurinkalk und Morin angefüllt sind. Diese Schicht kann 1–8 *mm* dick sein.

Morin, 3,5,7,2',4'-Pentaoxy-flavon, bildet den Hauptbestandteil des Gelbholzes. Findet sich auch in Holz von Artocarpus integrifolia. Es krystallisiert aus Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 130° ihr Krystallwasser verlieren. *Schmelzp.* 200°. Die Substanz ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer (1 : 6) löslich, in Alkalien leicht mit gelber Farbe. Eisenchlorid gibt eine dunkle Olivfärbung, FEHLINGsche Lösung wird reduziert. Morin kondensiert sich mit Formaldehyd und kuppelt mit Diazoverbindungen (CH. G. BEDFORD, *D. R. P.* 47274; B. TH. KIRCHEISEN, *D. R. P.* 139 732). Die Konstitution der Verbindung wurde von ST. V. KOSTANECKI, LAMPE und J. TAMBOR (*B.* **39**, 625 [1906]) durch die Synthese bewiesen. Eine weitere Synthese s. J. SHINODA und S. SATO, Journ. Pharmac. Soc. Japan **1927**, 23; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2545. Zur Darstellung von Morin kocht man das Holz mit Wasser aus und dampft die Brühe auf etwa 10° *Bé* ein. Nach einigen Tagen ist Morin oder sein Natrium-Calciumsalz auskrystallisiert. Es wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und dann weiter mittels des Bleisalzes oder des Bromhydrats gereinigt. Morin färbt auf mit Tonerde gebeizter Wolle ein stumpfes Gelb. *Geigy* erhielt (seit 1888) durch Behandlung von Gelbholzextrakt mit Natriumbisulfit u. s. w. technisch und chemisch reines Natrium-Calciumsalz, das sie als Cubateig, später Calicogelb, in den Handel brachten. Jetzt wird von *Geigy* ein Azofarbstoff aus Diazo-p-nitranilin und Gelbholzextrakt als Calicogelb für Druck in den Handel gebracht. Morin gibt mit Aluminiumsalzen eine intensiv grün fluorescierende Lösung (GOPPELSRÖDER, *Journ. prakt. Chem.* [1] **101**, 408). Sie gestattet den Nachweis von nur 0,000 0001 *mg* Aluminium in 10 cm^3 Wasser (E. SCHANTL, Mikrochemie 2, 174 [1924]; K. MÜNDLER, *Ztschr. ges. Brauw.* **49**, 177 [1926]). Aluminium- und Eisensalze des Morins beschreiben F. ZETZSCHE und A. LOOSLI (*A.* **445**, 283 [1925]).



Maclurin, Moringerbsäure, Pentaoxybenzophenon, krystallisiert aus heißem Wasser, in dem es gut löslich ist, in blaßgelben Säulen aus. Sie verlieren bei 130–140° 1 *Mol.* Krystallwasser und schmelzen dann bei 200°. Alkalien lösen die Verbindung mit gelber, bald nachdunkelnder Farbe. Metallsalze geben meist gelb bis braun gefärbte Niederschläge. Maclurin hat keine färbenden Eigenschaften. Chrom-, Eisen- und Kupfersalzen gegenüber verhält es sich wie ein Gerbstoff; es wird von Albuminaten und Leimlösung gefällt, gerbt aber tierische Häute nicht. Sein Calciumsalz findet sich, wie oben erwähnt, in einigen Gelbholzsorten krystallinisch abgeschieden vor. Es krystallisiert auch aus den Mutterlaugen des Morins aus und kann leicht in die freie Verbindung übergeführt werden. Ein Eisensalz des Maclurins,

---

[1] Über Rutin s. ferner E. SCHMIDT (*Arch. Pharmaz.* **246**, 214 [1908]). Nach diesem ist es mit Violaquercitrin identisch, einem Körper, der aber bei der Hydrolyse neben Quercetin 2 *Mol.* Glucose liefert. Das Buchweizenglucosid „Rutin" (J. BRANDL und G. SCHÄRTEL, *Arch. Pharmaz.* **250**, 414 [1912]) vom *Schmelzp.* 188° liefert als Spaltprodukt Quercetin, Glucose und Rhamnose; s. ferner F. B. POWER und A. H. SALWAY (*Journ. chem. Soc. London* **105**, 767 [1914]) über Rutin aus Daviesia latifolia.

$C_{13}H_7O_6Fe + 2\,H_2O$, sowie ein Aluminiumsalz, $C_{13}H_6O_6Al + 2\,H_2O$, beschreiben F. ZETZSCHE und A. LOOSLI (*A.* **445**, 283 [1925]). Synthese des Maclurins s. K. HÖSCH und TH. V. ZARZECKI (*B.* **50**, 562 [1917]).

Die direkte Verwendung des Holzes in der Färberei hat völlig aufgehört. Es wird ausschließlich zur Extraktfabrikation verbraucht. Man extrahiert das geraspelte Holz (Hirnschnitt) ähnlich wie Blauholz und dampft den Extrakt im CHENALLIER-Apparat ein, wobei man farbstärkere Extrakte als in den Vakuumapparaten erhält. Diese Farbkraftzunahme ist einer leichten Oxydation des Morins durch den Sauerstoff der Luft zuzuschreiben. Letztere kann man verstärken, wenn man den Gelbholzbrühen während des Eindampfens 0,25—0,5% festes Natriumnitrit (auf den 20°-Extrakt berechnet) zugibt (*Geigy* 1890). Mehr Nitrit liefert zwar tiefere Färbungen, schädigt aber ihre Blume und Reinheit.

Die Gelbholzauskochungen enthalten größtenteils Morin und Natrium-Calcium-Maclurin. Schon während des Eindampfens krystallisiert ersteres teilweise aus. Im Vakuum eingedampfte Gelbholzextrakte sind bei 20—25° *Bé* ziemlich dünnflüssig und krystallisieren nur zur Hälfte aus, schwach oxydierte werden schon bei diesem Stärkegrad dickflüssig. Unoxydierte Extrakte sind meistens hellgelb, oxydierte braungelb und fein auskrystallisiert, ev. auch rötlichgelb, je nach Behandlung. Gute Hölzer geben 30—31% 20grädigen Extrakt, geringwertige nur 15—18% 20grädigen Extrakt, manchmal noch etwas weniger. Die Gelbholzextrakte kommen flüssig in den Handel in einer Konzentration von 20—30° *Bé* oder fest in Kuchen mit etwa 15—17% Wassergehalt oder granuliert mit etwa 4—5% Wassergehalt. Die Coupagen sind die gleichen wie für Blauholz.

Wertbestimmung der Hölzer und Extrakte. Zur Wertbestimmung des Gelbholzes färbt man auf mit Chromoxyd gebeizter Wolle oder auf mit Tonerde gebeizter Baumwolle aus. Das Gelbholz enthält oft bis 17% Wasser, was man bei einer Bestimmung berücksichtigen muß. Die Extrakte werden vergleichsweise gegen genau bekannte Typen ausgefärbt. Es zeigt sich hier wie beim Blauholz, daß reine Extrakte je nach der Art der Herstellung für schlechter gehalten werden können als coupierte. Ist ein Gelbholzextrakt oxydiert, so gibt er auf Wolle viel bessere Resultate als ein nicht oxydierter; auf mit Tonerde gebeizter Baumwolle geben die nicht oder wenig oxydierten Extrakte reinere Nuancen. Das beste Mittel, um zu erkennen, ob ein ganz reiner oder ein oxydierter und noch coupierter Extrakt vorliegt, ist die Behandlung mit Natriumbisulfit. Reine Extrakte geben reines, gut krystallisiertes Morinsalz. Die oxydierten Extrakte geben bräunliches Morin, das schlecht auskrystallisiert. Unterscheidung des Gelbholzextraktes vom Quercitronextrakt s. bei Quercitron.

Anwendung des Gelbholzextrakts. Gelbholz zieht auf chromgebeizte Wolle ähnlich wie Blauholzextrakt (auch im Einbadverfahren). Die Färbungen sind wasch- und walkecht, aber wenig lichtecht. Gelbholzextrakt wird auch für Wolldruck verwendet, hauptsächlich in Mischung für Braun und Granat. Auf Baumwolle wird er mit Alaun-, Kupfer- und Eisenbeize verwendet, letztere hauptsächlich zur Herstellung von Oliv. Im Baumwolldruck benutzt man reines Morin (Calicogelb). Schließlich gebraucht man Gelbholzextrakt auch in der Lederfärberei, hauptsächlich für Schwarz.

Zübelen †.

Gelbwurz s. Curcuma S. 130.

Gummigutt, Gutti, s. Bd. **II**, 98.

Henna sind die gepulverten Blätter von Lawsonia alba Lam. (L. inermis; Lythracee). Die Pflanze wird in Ägypten, Tripolis, Indien u. s. w. kultiviert. Der Farbstoff soll nach A. TOMMASI (*Journ. chem. Soc. London* **118**, 626 [1920]; *Gazz. Chim. Ital.* **50**, I, 263 [1920]) 2-Oxy-naphthochinon-(1,4) enthalten. Zur Darstellung extrahiert man die Blätter mit einer alkalischen Erdalkalisalzlösung bei höchstens 60°, säuert die Lösung mit Salzsäure an und entzieht der filtrierten Flüssigkeit den Farbstoff mit Trichloräthylen. Diese Lösung wird erneut mit Erdalkalisalzlösung behandelt und letztere mit Salzsäure gefällt, um den Farbstoff abzuscheiden (COTY SOC. ANON., *F. P.* 596 133, 596 134, 596 135 [1924]). Henna dient im Orient seit uralten Zeiten zum Rotfärben der Fingernägel, Handflächen und Fußsohlen. Seit einigen Jahren hat ihr Gebrauch zum Färben von Haaren auch in Europa beträchtliche Ausdehnung erlangt. Über Geschichte, Vorkommen, Verwendung u. s. w.

s. B. H. HOFFSTEIN, Amer. Journ. Pharm. **92**, 543 [1920]; E. M. HOLMES, Pharmaceutical Journ. **112**, 457 [1924].

Indische Henna („Mehudi") besteht aus schwach verholzten, dornigen Trieben, Blättern und Blattfragmenten. Sie dient in ihrem Heimatland zum Färben von Leder.

Indigo s. d.

Kamala besteht aus kleinen Drüsen und Haaren, welche die Früchte und Unterseite der Blätter von Mallotus philippensis Müll. Arg. (Rottlera tinctoria Roxb.; Euphorbiacee) bedecken. Der immergrüne Baum ist von Vorderindien bis zum südöstlichen China, in Neu-Guinea und im Norden und Osten von Australien heimisch. Zur Gewinnung der Droge schüttelt man die Früchte in Körben, so daß die Drüsen auf untergelegte Tücher durchfallen. Man erhält so ein ziegelrotes, sandiges Pulver von aromatischem Geruch, das schwer von Wasser benetzt wird und in kochendem Wasser fast unlöslich ist.

Der wichtigste Bestandteil der Kamala ist Rottlerin (Mallotoxin), $C_{33}H_{30}O_9$, ein Farbstoff, den ANDERSON (*Jahrber. Chem.* **1855**, 669) zuerst isolierte. Er krystallisiert aus Chloroform, Benzol, Toluol in hellgelben prismatischen Säulen vom *Schmelzp.* 206–207° und ist ein Phloroglucinderivat. Man erhält ihn durch Extraktion der Droge mit Äther und Benzol oder mit Schwefelkohlenstoff (A. G. und H. W. PERKIN, *B.* **19**, 3109 [1886]; A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **63**, 975 [1893]; **67**, 230 [1895]; P. BARTOLOTTI, *Gazz. Chim. Ital.* **24**, I, 4 [1894]; H. TELLE, *Arch. Pharmaz.* **244**, 441 [1906]; F. HERRMANN, *Arch. Pharmaz.* **245**, 572 [1907]; S. DUTT, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 2044 [1925]).

Über die Konstitution des Rottlerins s. S. DUTT und D. P. GOSWAMI, Journ. Indian. chem. Soc. **5**, 21; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 2407.

Die Droge wird oft verfälscht und in ganz Ostindien und Südchina zum Färben von Seide, die ohne Anwendung von Beizen ein schönes und dauerhaftes, feuriges Orange annimmt, benutzt. Baumwolle gibt mit Eisenbeize ein Braunschwarz, mit Tonerde ein blasses Orangerot.

Kino, Kinogummi, ist der verdickte Saft von Pterocarpus Marsupium (Papilionacee), der hauptsächlich an der Malabarküste vorkommt. Es wird durch Einschnitte in die Rinde des Baumes gewonnen, erstarrt bald an der Luft und bildet dann kleine, glänzende, braunrote bis schwärzliche Stücke, an den Kanten durchscheinend, hart und spröde. In siedendem Wasser sind 10%, in kaltem Wasser 30%, in Alkohol 35%, in verdünntem Alkohol 20% unlöslich (E. N. GATHERGOAL, Journ. Amer. Pharm. Assoc. **13**, 103 [1924]).

Bei der Kalischmelze liefert Kino Brenzcatechin und Protocatechusäure (J. L. SIMONSEN, *Journ. chem. Soc. London* **99**, 1530 [1911]). Es enthält (C. ETTI, *B.* **11**, 1879 [1878]) Kinoin, einen in farblosen Nadeln oder Prismen krystallisierenden Körper der Formel $C_{14}H_{12}O_6$, der sich leicht in heißem Wasser und in Alkohol, weniger in Äther, schwer in kaltem Wasser löst und mit Eisenchlorid eine rote Färbung gibt. Vielleicht ist Kinoin der Methyläther eines Galloylbrenzcatechins (v. KOSTANECKI und J. TAMBOR, *B.* **39**, 4025 [1906]). Den Hauptbestandteil des Kino bildet aber das Kinorot, das sich in heißer verdünnter Salzsäure nicht löst und durch dieses Verhalten vom Kinoin getrennt werden kann. Aus letzterem entsteht es durch Erhitzen auf 120°. Es ist ein rotes, in Alkohol und Alkalien leicht lösliches Harz, das mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung liefert.

Ähnliche Kinosorten werden noch aus einer ganzen Reihe anderer Pflanzen erhalten, so von Pterocarpus erinaceus Poir. (Senegambien, Angola) das Gambia-Kino, von Butea monosperma (Lam.) Taub. (Ostindien) das Palasa-Kino (Buteagummi), das auch zum Gerben benutzt werden kann u. s. w.

Kino findet in der Färberei und Druckerei dieselbe Verwendung wie Catechu. Man benutzt es in ziemlichem Umfange zum Färben von Portwein und Burgunder. Therapeutisch wird es wie Catechu, aber noch seltener angewendet.

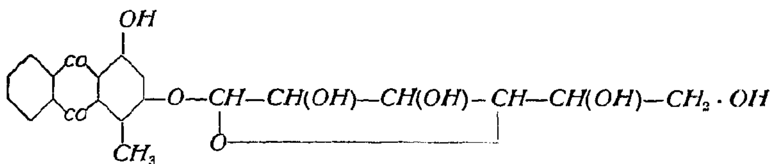
Krapp, französisch garance, englisch madder, ist die gemahlene Wurzel einiger Pflanzen der Gattung Rubia (Rubiacee), besonders von Rubia tinctorum L., Färberröte, die im südlichen, mittleren und westlichen Europa vorkommt, dann von Rubia peregrina (Orient) und Rubia munjista Roxb. (Nepal, Bengalen, Japan).

Die Griechen nannten die Pflanze Erythrodanon, die Römer Rubia, später Varantia, woraus dann Garance entstand. Aus dem Orient kam die ungemahlene Wurzel als Lizari oder Alizari nach Italien. Im 7. Jahrhundert waren gemahlener Krapp und damit gefärbte Zeuge zu St. Denis bei Paris im Handel. KARL DER GROSSE förderte den Anbau der Färberröte. In Holland baute man sie seit mehr als 3 Jahrhunderten, in Schlesien seit 1507. Nach jahrhundertelanger Vernachlässigung erscheint die Pflanze erst 1729 wieder, u. zw. in Hagenau im Elsaß und 1756 in Avignon in der Provence. In beiden Provinzen wurde 1760 unter LUDWIG XVI. cyprischer Krappsamen ausgesät. Boden und

Klima begünstigten die Kultur des Krapps in hohem Maß, so daß man beispielsweise 1790 aus dem Elsaß etwa 50 000 Zentner ausführen konnte. Dann trat – während der Republik und des ersten Kaiserreichs – wieder ein Niedergang ein, der den Bezug holländischen Krapps nötig machte; ihm folgte ein neuer Aufschwung, als LOUIS PHILIPP die Militärhosen mit Krapp zu färben befahl. Zur Zeit seiner größten Bedeutung wurde dieser außer in Frankreich in Sizilien, Toskana, Österreich-Ungarn, Holland, Schlesien, Bayern, im Kaukasus, Ostindien, Nord- und Südamerika, Algier u. s. w. kultiviert. 1868 mochte die Gesamtmenge des Krapps aller Länder 70 000 *t* im Werte von 60–70 Million. M. betragen haben. In diesem Jahr machten C. GRAEBE und C. LIEBERMANN die Entdeckung, daß der wichtigste Krappbestandteil, das Alizarin, und sein Begleiter, Purpurin, Derivate des im Steinkohlenteer vorkommenden Anthracens sind. Am 11. Januar 1869 (*B.* 2, 14) publizierten sie die Synthese des Alizarins aus Anthracen, und es gelang alsbald auch die technische Herstellung (s. Alizarin, Bd. I, 196). Der Preis des künstlichen Alizarins stellte sich bald wesentlich niedriger als der des Krapps. Da es gleichzeitig dem letzteren an Schönheit nichts nachgab, war das Schicksal des Naturprodukts bald besiegelt. Während der Wert des Exports von Krapp und Krapppräparaten 1868 24 675 000 M. betrug, war er 1876 auf 3 685 000 M. gesunken; der Preis pro Zentner sank von 28—32 M. auf 6–8 M. Gegenwärtig wird Krapp nur noch in kleinen Quantitäten gebaut und für einige Spezialitäten der Wollfärberei und einige Lacke gebraucht.

Der Krapp ist eine perennierende Pflanze mit 4kantigem Stengel, kleinen Blättern und Blüten und starken, reichlichen Wurzeln. Nur letztere führen Farbstoff, u. zw. ältere mehr als jüngere. Die frische Wurzel ist 20–30 *cm* lang, bis 1,2 *cm* dick, von gelblicher, außen braun-rötlicher Farbe. Man unterscheidet Sommer- und Herbströte, je nachdem die Wurzel zu Beginn des Sommers oder im Herbst dem Boden entnommen wurde. Sie wird meist erst im dritten Jahr nach der Aussaat geerntet. Der Farbstoffgehalt beträgt 1,9%. Der gemahlene Krapp ist ein grobes, safrangelbes Pulver von eigentümlichem Geruch und Geschmack. Er gewinnt durch mehrjähriges Lagern an Ausgiebigkeit, muß aber vor Luft, Licht und Feuchtigkeit geschützt werden. Er wird häufig verfälscht. Man hat Ziegelmehl, Ton, Ocker, Sand, Sägemehl, rote und gelbe gepulverte Farbhölzer in ihm gefunden.

Die Farbstoffe sind im Krapp in Form von Glucosiden enthalten. Neben diesen kommt ein Ferment („Erythrozym“) in ihm vor, das sie bei Gegenwart von Wasser spaltet. Daher erklärt es sich, daß ein Schnitt durch das Zellengewebe der Wurzel gelb erscheint und erst beim Befeuchten mit Wasser die rote Färbung der Krappfarbstoffe annimmt. Nur 2 dieser Glucoside sind in reinem Zustande isoliert worden, die Ruberythrinsäure und das Rubiadinglucosid. Erstere, von ROCHLEDER (*A.* **80**, 324 [1851]) und E. SCHUNCK (*A.* **66**, 176 [1848]) entdeckt und rein dargestellt, wird in einer Ausbeute von 0,1% aus dem alkoholischen Extrakt der Wurzel gewonnen (C. LIEBERMANN und O. BERGAMI, *B.* **20**, 2241 [1887]). Sie bildet gelbe Nädelchen, schmilzt bei 258–260° und gibt als Spaltprodukte Alizarin und 2 *Mol.* Glucose. Ihre Konstitution ist $C_{14}H_6O_2\left\langle\begin{matrix}OH\\O\cdot C_{12}H_{14}O_3(CH)_7\end{matrix}\right.$ (C. GRAEBE und C. LIEBERMANN, *A.* Suppl. 7, 296 [1870]); der Zuckerrest ist also eine Biose. Das Rubiadinglucosid, von E. SCHUNK und L. MARCHLEWSKI (*Journ. chem. Soc. London* **63**, 969, 1137 [1893]) im wässerigen Auszuge der Wurzel entdeckt, dürfte nebenstehender Formel entsprechen.



Es bildet citronengelbe Nadeln vom *Schmelzp.* 270° und zeichnet sich durch große Beständigkeit aus. Die Hydrolyse ergibt Rubiadin und Glucose.

Bis jetzt sind folgende Farbstoffe aus dem Krapp isoliert worden: Alizarin, Purpuroxanthin, Purpurin, Purpuroxanthin-carbonsäure ($CO_2H:OH:OH = 1:2:4$) (Munjistin), Rubiadin (s. o.) und Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin) ($OH:OH:CO_2H:OH = 1:2:3:4$).

Über Oxyanthrachinone s. Bd. I, 500. Über die Färberei mit Krapp s. Färberei.

Das Alizarin, das in Form seines Tonerde-Kalklacks auf der Faser befestigt wird, ist von überragender Bedeutung für den Farbton. Die anderen Krappbestandteile nuancieren ihn nur. Purpurin färbt mit Tonerde gebeizte Zeuge lebhaft scharlachrot, Baumwolle, welche mit dem Türkischrotmordant versehen ist, braunrot, nach dem Avivieren feurig türkischrot. Purpuroxanthin gibt auf Tonerdebeize eine gelbe Farbe, die beim Avivieren zerstört wird. Munjistin eine orangerote, weder licht- noch seifenechte Färbung. Die mit Pseudopurpurin erhaltenen Nuancen gleichen denen mit Purpurin, verschießen aber gänzlich beim Avivieren. Auf Eisenbeize erhält man violette Färbungen.

Zur Erleichterung des Färbens, zur Anreicherung und Veredlung der Farbstoffe wurden früher zahlreiche Krapppräparate dargestellt. Am wichtigsten waren die Krappblumen, fleurs de garance, madder flowers (JULIAN und ROQUER 1851). Man erhielt sie, indem man die gemahlene Wurzel mit angesäuertem Wasser extrahierte. Aus ihnen gewann man durch Erhitzen mit *konz.* Schwefelsäure Garancine, „Krappkohle“ (ROBIQUET und COLIN 1828) mit wesentlich erhöhtem Farbstoffgehalt. Das Pincoffin, Alizarine commerciale (PINCOFFS 1854) wurde durch Erhitzen von Garancine mit überhitztem Wasserdampf erhalten. Es erhielt kein Purpurin mehr; seine Farbkraft war geringer als die des Ausgangsmaterials; aber es lieferte sehr schöne Violett. Garanceux (STEINER und SCHWARZ 1843) wurde aus alten Farbflotten dargestellt. Schließlich waren und sind auch jetzt noch viele Krappextrakte, nach Angaben von KOPP, ROCHLEDER, MEISSONIER, PERNOD (A. GARET, *Bull. Soc. ind.*

Mulhouse **91**, 31 [1925]; A. SCHEURER, ebenda **91**, 37 [1925]) u. s. w. gewonnen, in Gebrauch. 1 Tl. Krappblumen sind an Färbevermögen 2 Tl. Krapp äquivalent, 1 Tl. Pincoffin 4 Tl., 1 Tl. Garancine 4–6 Tl., während 1 Tl. Alizarin 90 Tl. Krapp entspricht.

Zur Bewertung aller Krapppräparate müssen stets Probefärbungen auf gebeizter Wolle ausgeführt werden.

Krapplacke sind ausgezeichnet durch Leuchtkraft, Farbentiefe und Unverwüstlichkeit. Die Kunstmalerei des Mittelalters mit ihrer Vorliebe für kräftige Farben und deren Kontrastwirkung hat sie besonders gern gebraucht, wie man in großen Gemäldesammlungen leicht beobachten kann. Noch jetzt werden sie verwendet und von Liebhabern sehr hoch bezahlt. Der Grund, weshalb sie durch Lacke des Alizarins, Purpurins und anderer synthetischer Farbstoffe nicht völlig verdrängt werden konnten, liegt darin, daß einzelne Sorten – es sind das hellrosa Lacke – an Transparenz und Lichtbeständigkeit den Kunstprodukten überlegen sind. Die meisten Krapplacke und zumal solche, welche mehr bräunliche und violette Töne zeigen und von den Künstlern besonders geschätzt werden, stehen allerdings den synthetischen Fabrikaten nach, so z. B. Granatkrapplack, Karmoisinkrapplack, Carmin fixe de garance, Krappcarmin u. s. w. (E. TÄUBER, Die Kunsthalle **1903**, 68; Technische Mitteilungen für Malerei **20**, 191 [1904]; *Chem.-Ztg.* **33**, 1345 [1909]; A. EIBNER, Technische Mitteilungen für Malerei **22**, 152 [1905]; *Chem.-Ztg.* **31**, 1268 [1907]). Der beste Rosakrapplack ist anscheinend ein Derivat der Purpurincarbonsäure, die nur unter besonderen, sorgfältig geheim gehaltenen Versuchsbedingungen unzersetzt in den Tonerdelack übergeht (H. CAJAR, *Österr. Chemiker-Ztg.* [2] **14**, 172 [1911]; C. MAYER, *Chem.-Ztg.* **35**, 1353 [1911]). Folgende Vorschrift gibt gute Resultate:

Man extrahiert die gemahlenen Wurzeln einen Tag lang mit einer 3–4%igen Lösung von schwefliger Säure, versetzt den Extrakt mit etwa 2% Schwefelsäure und erhitzt auf 55°. Die in Flocken ausgefallene Purpurincarbonsäure wird in Alaunlösung gelöst. Durch Sodazusatz (4½–5 *kg* auf 30 *kg* Tonerdesulfat) wird der Lack aus der auf 70° erwärmten Flüssigkeit niedergeschlagen. *Konz.* Farblacke erhält man durch Lösen der Purpurincarbonsäure in Natronlauge und Fällung mit Tonerdesulfat. Purpurinlacke sind sehr wenig lichtbeständig. Garancine wird nicht mehr zur Herstellung von Farblacken verwendet. Sie war früher für diesen Zweck am begehrtesten. Krapplack wird manchmal mit Carminlack geschönt und dadurch in seinen Echtheitseigenschaften verschlechtert. Ein solcher Lack gibt an heiße Salzsäure und an Ammoniak Farbstoff ab, was reiner Krapplack nicht tut.

Literatur: SCHÜTZENBERGER, Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei. Deutsche Bearbeitung von H. SCHRÖDER, 1870. – E. VALENTA, Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe, Bd. III, Die bunten Druckfarben, Halle a. d. S. 1914. *G. Cohn.*

Kreuzbeeren, Graines de Perse, Persian Berries, Persischbeeren, Gelbbeeren, Graines d'Avignon, Yellow Berries, sind die getrockneten Beeren mehrerer Arten des Wege- und Kreuzdorns (Rhamnus). Die besten Beeren kommen aus der asiatischen Türkei und aus Persien und stammen von Rhamnus saxatilis, amygdalinus und oleoides. Die Avignon- und italienischen Beeren stammen von Rh. infectorius und alaternus, die ungarischen Beeren von Rh. catharticus und saxatilis, die spanischen von Rh. infectorius und die deutschen Beeren von Rh. catharticus.

Früher war die Kreuzbeerenproduktion in Persien, Frankreich, Spanien und Ungarn ziemlich bedeutend; heute kommen nur noch die Beeren aus der asiatischen Türkei in Frage, und selbst hier wird, trotzdem die Beeren noch ein großer Handelsartikel sind, weniger Sorgfalt auf die Anpflanzungen und hauptsächlich die Ernte gelegt. Gute Beeren sind ungefähr von Erbsengröße, 3–4fächrig, runzlig und haben ein gelbgrünes Aussehen. Der Farbstoff ist nur in der Haut bzw. in dem fleischigen Teil enthalten. Es kommt sehr viel minderwertige Ware auf den Markt. Die Beeren werden gesammelt, bevor sie ganz ausgereift sind, und gut getrocknet. Sie führen Ursprungsnamen und sind meistens nach den Sammelplätzen benannt, z. B. Kaissarie, Angora, Egin, Marasch, Tokat, Tschorum, Yusgat, Aintab, Siwas, Sileb, Nigda.

Da die Probeausfärbungen nicht immer maßgebend sind, werden die Kreuzbeeren nach einem Typmuster, das nach dem Aussehen beurteilt wird, gekauft. Als Verfälschung enthalten sie manchmal 8–10% kleine Steine. Gute und schlechte Beeren geben ungefähr gleich viel Extrakt. Der Unterschied besteht hauptsächlich in der Reinheit der Färbungen. Der größte Teil der Kreuzbeeren wird heute zu Extrakt verarbeitet, und nur kleine Quantitäten werden noch in den Färbereien und Druckereien als gemahlene Beeren verwendet.

In den Kreuzbeeren ist der Farbstoff in Form eines Glucosids, des Xanthorhamnins (GELATLY, *Chem. Ztrlbl.* **1858**, 477), enthalten, welches von C. LIEBERMANN und O. HÖRMANN (*B.* **11**, 952, 1618 [1878]; **18**, 3412 [1885]), genauer untersucht wurde. Zu seiner Herstellung kocht man möglichst schöne, zerstoßene Kreuzbeeren

mit 85–90%igem Alkohol aus und filtriert die kochende Lösung ab. Zuerst scheidet sich bräunliches, unreines, später ein ziemlich reines Xanthorhamnin ab, das man noch einmal umkrystallisieren kann. Die wässerige Lösung ist hellgelb und bräunt sich beim Kochen an der Luft; sie gibt mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung.

Xanthorhamnin läßt sich durch Gärung oder besser durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Rhamnose und Rhamnetin, d. i. Quercetin-7-methyläther (Formel s. S. 114), spalten (A. G. PERKIN und J. GELDARD, *Journ. chem. Soc. London* **67**, 500 [1895]; C. LIEBERMANN und O. HÖRMANN, *A.* **196**, 313 [1878]; J. HERZIG, *Monatsh. Chem.* **9**, 549 [1888]). Letzteres kann man in ziemlicher Reinheit technisch in großen Quantitäten leicht erhalten (*Geigy* 1895), wenn man Kreuzbeerenextrakt (20°) unter Druck und unter Erwärmen mit schwefliger Säure behandelt. Das Rhamnetin scheidet sich dann quantitativ ab (s. auch LEPETIT, DOLLFUS & GANSSER, *D. R. P.* 91603). Es ist gelb gefärbt und krystallisiert in feinen Nädelchen, wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in siedendem Alkohol, in Alkalien mit gelber Farbe. Es schmilzt oberhalb 300°. Mit Tonerde gebeizte Wolle färbt es braunorange an. Eisensalz des Rhamnetins, $C_{16}H_9O_7Fe + 2^1/_2\ H_2O$, s. F. ZETZSCHE und A. LOOSLI, *A.* **445**, 283 [1925]. In der Färberei und im Zeugdruck wird Rhamnetin als solches nicht verwendet. Dagegen kann das gut lösliche Sulforhamnetin im Zeugdruck mit Chrom-, Tonerde- und Zinnbeize gut gebraucht werden.

In geringer Menge findet sich in den Kreuzbeeren auch das Glucosid des Rhamnazins, d. i. Quercetin-7,3'-dimethyläther.

Zur Herstellung von Kreuzbeerenextrakten kann man die Beeren in einer Batterie, wie man sie für die Blauholzextraktion verwendet, mit Wasser ausziehen; doch arbeiten diese Batterien nicht günstig, weil die Beeren fest aufeinander zu liegen kommen und deshalb unvollständig oxydiert werden; man kann dem Übelstande teilweise abhelfen, indem man der Ware Stroh oder Hobelspäne zugibt.

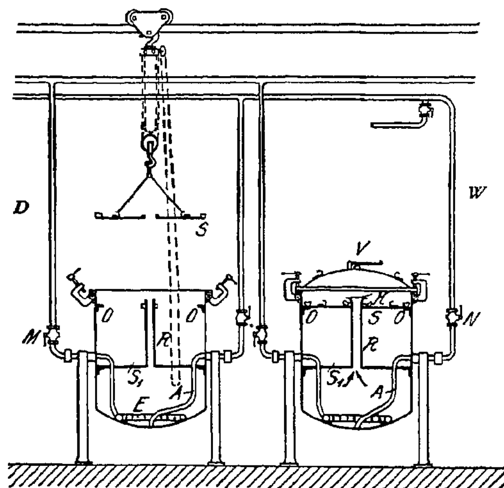


Abb. 29. Extraktionsbatterie.

Am zweckmäßigsten wendet man eine Art Auswaschverfahren an, das man in einer Batterie (Abb. 29), die aus 6 kupfernen Kesseln besteht, vornimmt.

In diese Kessel sind je 2 durchlöcherte Siebe eingebaut mit 2 *mm* Lochung; das eine Sieb S_1 ist fest; das Sieb *S* ist abnehmbar und mit einem etwa 2 *cm* hohen umgebördelten Rand versehen. Auf der Mitte des Siebes S_1 ist ein senkrechtes Rohr *R* von 10–12 *cm* Durchmesser festgemacht; dieses trägt am oberen Ende eine Bronzemutter mit breitem Rande, auf dessen Fläche sowie auf den Ösen *O* das Sieb *S* aufliegt und festgeschraubt werden kann. Ist das Sieb aufgelegt, so schraubt man das Gegenstück der Bronzemutter auf, die mit einem schirmartigen Kupferblech *K* überdeckt ist. An dem Kessel sind noch angebracht die Dampfleitung *D*, Wasserleitung *W*, Dampfhähne *M*, Wasserhähne *N*, die Dampfschlange *E* und die Wasser- und Brühenabtreibleitung *A*. Der Deckel trägt das Sicherheitsventil *V*.

Zur Extraktion wird das zu verarbeitende Quantum Kreuzbeeren eingefüllt. Dann wird das obere Sieb festgemacht, das gewünschte Quantum Wasser zugegeben und gekocht. Unter dem unteren Sieb entsteht ein leichter Druck, welcher genügt, das kochende Wasser durch das Rohr *R* zu heben; dieses verteilt sich auf dem Sieb *S*, fließt durch die Kreuzbeeren, und das Auslaugen geht so automatisch weiter. Die mit dem Farbstoff angereicherte Brühe wird dann abgelassen, filtriert und im Vakuum oder an der Luft eingedampft, wie bei Blauholz beschrieben.

Um immer einen möglichst einheitlichen Verkaufstyp zu haben, mischt man Partien von 30 000–40 000 *kg* Beeren, die vor der Extraktion mittels einer Grusonmühle leicht aufgebrochen werden.

Die Qualität des Extrakts hängt außer von der Qualität der Beeren noch von seiner chemischen Zusammensetzung ab. Wird er aus guten Beeren, die reines Xanthorhamnin enthalten, hergestellt und im Vakuum eingedampft, so gibt er reine lebhafte Nuancen mit Chrom-, Zinn- und Tonerdebeizen. Dampft man an der Luft ein, so erhält man tiefere, aber weniger reine Nuancen. Gibt man während des Eindampfens dem verdünnten Extrakt kleine Quantitäten Schwefelsäure zu,

z. B. 1% von 30gradigem Extrakt, die man dann im eingedickten Extrakt neutralisiert, so bildet sich ein gewisses Quantum Rhamnetin, das gelöst bleibt und die Beizenfärbungen dunkler macht. Es kann sich auch in der Batterie bilden, wenn diese längere Zeit mit unvollkommen ausgelaugten Beeren stehen bleibt.

Übergießt man die Kreuzbeeren mit Wasser und läßt sie einige Tage stehen, so spaltet sich das Xanthorhamnin infolge der Gärung so weitgehend in Rhamnetin und Rhamnose, daß man unverwendbare Extrakte erhält. Gute Kreuzbeeren geben durchschnittlich etwa 90% Extrakt (30° *Bé*), schlechtere Beeren nur etwa 85%.

Die Kreuzbeerenextrakte werden in einer Konzentration von 20—35° *Bé* rein oder mit Melasse verschnitten verkauft. Sie kommen auch getrocknet und granuliert auf den Markt. Sie gehen leicht unter Entwicklung von Kohlendioxyd in Gärung über, u. zw. oft plötzlich und besonders, wenn sie verdünnt und mäßig warm (etwa 25—30°) sind. Hochgradige Extrakte gären nie. Ein Zusatz von Quecksilberchlorid, Carbolsäure oder von anderen gärungshemmenden Mitteln hindert die Zersetzung nicht immer. Am zweckmäßigsten ist es, die fertigen Extrakte noch einmal auf etwa 70° zu erwärmen; sie sind dann gut haltbar.

Der Kreuzbeerenextrakt findet heute noch vielfach Anwendung in der Baumwolldruckerei. Er gibt gut echte gelbbräunliche Chromlacke, weniger echte orange Zinn- und kanariengelbe Tonerdelacke. Man verwendet auch sehr oft die Chromzinnbeize. Auf Wolle erhält man mit Zinn und Tonerde sehr lebhafte orange und gelbe Nuancen; auf Seide wird Kreuzbeerenextrakt nicht verwendet.

Seit 1890 stellt *Geigy* Kreuzbeerenlacke vom reinsten Citronengelb bis zum Tieforange (ZÜBELEN, Soc. Ind. Mülhausen 1914) dar.

Man kocht z. B. 300 *kg* Kreuzbeeren aus, fügt der Flüssigkeit 90 *kg* Zinnsalz und 15 *kg* Kalialaun in Lösung hinzu und läßt dann eine Lösung von 31 *kg* Ätznatron unter gutem Umrühren langsam hinzufließen. Arbeitet man z. B. bei 50°, so bleibt das Xanthorhamnin unzersetzt, und man erhält einen citronengelben Xanthorhamninlack. Steigert man die Arbeitstemperatur von 10 zu 10° und läßt man immer eine bestimmte Zeit die frei gewordene Säure einwirken, bevor man neutralisiert, so erhält man alle Nuancen zwischen Citronengelb und Tieforange; letzteres erhält man durch Kochen. Die Zwischennuancen kommen Mischlacken von Xanthorhamnin und Rhamnetin zu; beim Kochpunkt erhält man reinen Rhamnetinlack. Im Stoffdruck oder Färben verändern sich diese Nuancen nicht mehr. Diese Lacke werden auch als Farblacke verwendet, auch unter Zusatz von Chromsalzen, je nach der gewünschten Nuance (s. EM. HAGEN, *D. R. P.* 250 387). Darstellung reiner Rhamnetinlacke s. EM. HAGEN, *D. R. P.* 281 423.

Behandelt man Kreuzbeerenextrakt mit Chromchlorid oder Kaliumbichromat, ähnlich wie Blauholzextrakt, so erhält man ein auf Baumwolle direkt ziehendes Gelb, das man für sich oder in Mischung mit aus Blauholz- und Rotholzextrakt ähnlich hergestellten Farbstoffen oder auch mit Anilinfarbstoffen zusammen für Modenuancen verwendet. *Zübelen* †.

Lackmus, Tournesol, Litum, Lacca musci, wird aus denselben Flechten wie die Orseille gewonnen, also aus Roccella- und Lecanoraarten, die vorwiegend in Skandinavien und an den Küsten des Mittelmeeres gesammelt werden („Erdorseille"). Die Fabrikation wird jetzt fast ausschließlich in Holland betrieben.

Die Pflanzen werden getrocknet und gemahlen, innig mit Ammoniumcarbonat, Pottasche, Kalk und Wasser verrührt und einer bald einsetzenden Gärung überlassen. Die Farbe wird zunächst violett, nach 3 Wochen schließlich blau. Ab und zu wird Ammoniak (Gaswasser) zugesetzt. Schließlich mischt man mit gemahlener Kreide und mit Gips, preßt die Masse ab und formt sie in Würfel, die man an der Luft trocknet. Die Würfel sind matt, dunkelblau, leicht zerreiblich, im Bruch erdig.

Der Lackmusfarbstoff ist im freien Zustande rot; die Salze sind blau. Wässerige Auszüge schimmeln schnell. In verschlossenen Flaschen aufbewahrt, entfärbt sich die Lösung durch Reduktion; doch kehrt die Farbe an der Luft zurück. An kochenden Alkohol gibt Lackmus 2 wenig charakterisierte rote Farbstoffe ab, Erythrolein und Erythrolitmin (R. KANE, *A.* 39, 25 [1841]; cf. V. WARTHA, *B.* 9, 217 [1876]). Der Hauptbestandteil ist das in Alkohol unlösliche Azolitmin (Bd. II, 47), das im käuflichen Lackmus an die bei der Darstellung benutzten Basen gebunden ist. Das Azolitmin des Handels ist sehr unrein (etwa 20%ig). Zur Reinigung muß man es in Ammoniak lösen, mit Salzsäure ausfällen und den Niederschlag mit heißem verdünnten Alkohol extrahieren (P. SCHEITZ, *Ztschr. analyt. Chem.* 49, 735 [1910]). Die Grenzempfindlichkeit des Azolitmins gegen *n*-Natronlauge und *n*-Salzsäure ist $1 \cdot 10^{-5}$ (I. M. KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad* 58, 885 [1921]). Weiterhin enthält Lackmus meist etwas Indigo, vielleicht als Verfälschung, und alkohollösliche fluorescierende Farbstoffe, deren Muttersubstanz wohl das Erythrin ist, da man ähnliche Körper aus Aminoorsellinsäure künstlich gewinnen kann (F. HENRICH und K. DORSCHKY, *B.* 37, 1416 [1904]). Dem Lackmus ähnliche, aus Orcin dargestellte Verbindungen wurden zuerst von DE LUINES (*Jahrber. Chem.* 1864, 551) beschrieben. Er behandelte Orcin mit Ammoniak, Wasser und Soda 4—5 Tage

lang bei 60–80° und fällte die blauviolette Lösung mit Salzsäure. K. ZULKOWSKI und K. PETERS (*Monatsh. Chem.* **11**, 238 [1890]) oxydieren statt mit Luft mit Wasserstoffsuperoxyd. In neuerer Zeit haben F. HENRICH und Mitarbeiter das Aminoorcin mit Erfolg zum Ausgangsmaterial lackmusähnlicher Farbstoffe gewählt (*B.* **30**, 1109 [1897]; *Monatsh. Chem.* **19**, 494 [1898]; Ztschr. Farben.-Textilchem. **1**, 595, 599 [1902]).

Lackmus hat für die praktische Färberei keine Bedeutung. Seine Hauptanwendung findet er als Indicator in Form von Tinktur, Reagenspapier und Lackmusmolke. Letztere dient zur Unterscheidung gewisser Bakterienarten (Bacterium coli, Typhus, Paratyphus), die sie mehr oder weniger rasch röten bzw. bläuen und verschieden gut auf ihr gedeihen. Vielfach wird Lackmus noch, besonders in Holland, zum Färben von Backwerk, Likör, eingemachten Früchten, Käse, Schminke u. s. w. verwendet, selten zum Bläuen von Wäsche und Färben von Wein. Eine originelle Verwendung ist der Zusatz zu Mundwasser, mit dem man die Entsäuerung der Mundhöhle kenntlich macht (R. PAUL, *Ö. P.* 106711 [1924]).

Lokao s. Chinesischgrün.

Malven, die getrockneten Blüten von Althaea rosea Cav. (Pappelrose, Stockrose, Malva arborea), gezüchtet in Deutschland, Südosteuropa, Ungarn, enthalten 11% eines Farbstoffs, der von Wasser mit violetter, von Säuren mit roter Farbe aufgenommen wird und von R. WILLSTÄTTER und K. MARTIN (*A.* **408**, 110 [1915]) in reiner Form isoliert wurde.

Das Althain entspricht als Chlorid der Formel $C_{32}H_{23}O_{12}Cl + 4\,H_2O$; es krystallisiert in großen bronzeglänzenden Prismen, die sich in Alkohol mit violettroter, in Alkali mit blauer Farbe, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösen. Die Verbindung ist ein Glucosid. Die Hydrolyse führt zu Glucose und Myrtillidinchlorid, $C_{16}H_{13}O_7Cl + 2H_2O$ (Nadeln oder rhombische Prismen, in Alkohol mit violettroter Farbe löslich), identisch mit dem aus Heidelbeeren gewonnenen Farbstoff (s. auch P. KARRER und R. WIDMER, *Helv. chim. Acta* **10**, 5 [1927]).

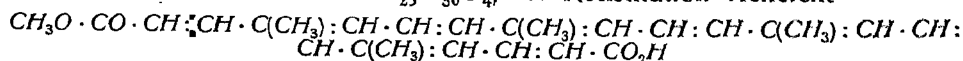
Die Malven dienen hauptsächlich zum Färben des Weines.

Natalkörner s. Gelbbeeren, chinesische.

Orlean, französisch Rocon, Achioti, Anatta, Anotto, Arnotta, Attalo, Orenotto, Terra Orellana, Terra orleana, Urucu, Rouson, wird aus der roten, fleischigen Umhüllung der Samenkörner des Rucubaumes, Bixa orellana L. (Bixacee) erhalten. Dieser ist in Zentralamerika, in Guyana, auf den Antillen, Cayenne u. s. w. heimisch und wird dort wie auch in Ostindien kultiviert.

Die pflaumengroßen Früchte, welche etwa 30–40 erbsengroße Samenkörner enthalten, werden entschält, Mark und Samen mit Wasser durchgeknetet und einer Gärung überlassen, die in etwa 10–14 Tagen beendet ist. Dann wird die Flüssigkeit durchgeseiht. Nachdem sie sich geklärt hat, wird sie von dem roten, breiigen Bodensatz abgehebert. Dieser wird in Kupferkesseln gelinde erwärmt, bis er einen steifen Teig darstellt, dann in Schilf- oder Pisangblätter eingeschlagen oder völlig ausgetrocknet und zu Kuchen geformt. Im Handel sind namentlich 2 Sorten Orlean: ostindischer aus Bengalen, gewöhnlich trocken, bessere Qualität, und südamerikanischer, besonders aus Cayenne, der über Bordeaux, Havre, Marseille und Lissabon nach Europa eingeführt wird. Die Farbe ist rotbraun, der Geruch ähnelt dem von frischen Rüben, ist aber häufig ammoniakalisch, weil das Produkt oft mit Urin – der die Farbe lebhafter machen soll – angefeuchtet wird. Der Aschengehalt soll 10% nicht übersteigen. Doch sind Verfälschungen mit Ziegelmehl, Ocker u. s. w. häufig. Der Farbstoffgehalt beträgt in der Regel nur 5–6–8%, soll aber in manchen Sorten erheblich größer sein. Ein angereichertes Produkt kommt unter dem Namen „Bixin“ in Tafeln in den Handel und wird 5–6mal höher bewertet als der gewöhnliche Orlean.

Der wichtigste Farbbestandteil des Orleans ist das Bixin, nicht mit dem oben erwähnten Handelsprodukt zu verwechseln, von C. ETTI (*B.* **7**, 446 [1874]; **11**, 864 [1878]) zuerst in krystallisierter Form erhalten. Es bildet violette Krystalle von metallischem Glanz (*Schmelzp.* 189°) oder hochrote rhombische Krystalle (*Schmelzp.* 191,5°, 198°) und ist in den üblichen organischen Solvenzien nur wenig löslich, am leichtesten in Pyridin, Chinolin, Nitrobenzol. Mit *konz.* Schwefelsäure färbt es sich schön blau. Die Formel ist $C_{25}H_{30}O_4$, die Konstitution vielleicht



$$CH_3O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:$$
$$CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$$

(R. KUHN und A. WINTERSTEIN, *Helv. chim. Acta* **11**, 428 [1928]); dieselben und L. KARLOVITZ, ebenda **12**, 64 [1929]). Nach F. FALTIS und F. VIEBÖCK (*B.* **62**, 701 [1929]) hat Bixin die Formel $C_{26}H_{30}O_4$ und stellt ein Fulvenderivat dar.

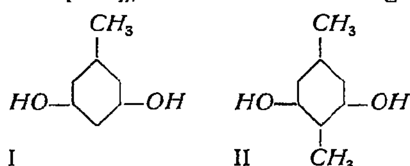
Zur Darstellung behandelt man Orlean mit Aceton, welches Verunreinigungen aufnimmt, und extrahiert darauf das Bixin mit Chloroform (K. G. ZWICK, *B.* **30**, 1972 [1897]; L. MARCHLEWIKI und L. MATEJKO, *Chem. Ztrlbl.* **1906**, II, 1265; J. F. B. VAN HASSELT, *Chem. Weekbl.* **6**, 480 [1909]; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **30**, 1 [1911]; A. HEIDUSCHKA und H. RIFFART, *Arch. Pharmaz.* **249**, 48 [1911]; A. HEIDUSCHKA und A. PANZER, *Monatsh. Chem.* **35**, 997 [1914]; J. HERZIG, F. FALTIS und E. MIZZAN, *Monatsh. Chem.* **35**, 997 [1914]; J. HERZIG und F. FALTIS. *B.* **50**, 1525 [1927]).

Orlean färbt Baumwolle, Wolle und Seide direkt in schönen orangeroten Tönen an, die gut säure-, seifen-, walk- und chlorbeständig, aber wenig lichtecht sind. Er wird noch in der Baumwoll- und Seidenfärberei benutzt, vielfach auch zum Färben von Nahrungsmitteln (Butter, Margarine, Käse, Suppen u. s. w.). Fällt man alkalische Orleanauszüge mit Alaun oder Zinnsalz, so erhält man gelbe und orangerote Lacke (Orleanlack).

Orseille (Oricello, Archyl, Orchilla), Cudbear, Persio, Pourpre française, gehört gleich Lackmus zu den Flechtenfarbstoffen.

Die Beobachtung, daß verschiedene Flechten ein Farbmaterial abgeben können, wurde um 1300 von einem Florentiner Ferro oder Frederigo gemacht. Das Verfahren der Orseillefärberei wurde während des ganzen 14. Jahrhunderts in Florenz geheimgehalten. Während anfangs nur an den Küsten Italiens wachsende Flechten verarbeitet wurden, wurden sie später hauptsächlich von der Westküste Südamerikas, von Ostindien, Afrika, den Kanarischen und Kapverdischen Inseln bezogen und über Marseille, Havre und London importiert. Der Verbrauch war bis weit in das 19. Jahrhundert hinein außerordentlich ausgedehnt. Gegenwärtig kommen die bestgeeigneten Flechten aus Ceylon, Madagaskar, Mozambique und Sansibar. Sie werden als Krautorseille bezeichnet und höher als die sog. Erdorseille bewertet, die das Rohmaterial für die Lackmusdarstellung abgibt.

Für die Farbstoffgewinnung kommen jetzt 4 Flechtensorten in Betracht (O. HESSE, *B.* **37**, 4693 [1904]), nämlich Roccella Montagnei, R. fuciformis, R. peruensis (= fruticosa und cacticola) und R. tinctoria. Die beiden erstgenannten wachsen hauptsächlich auf Pflanzen, die letzte auf Erdboden und Gestein. Doch eignen sich auch Flechten aus den skandinavischen Ländern, Schottland, den Pyrenäen und Alpen, hauptsächlich der Gattung Variolara und Lecanora angehörig, zur Orseillebereitung, desgleichen Evernia-, Cladonia-, Ramalina- und Usneaarten. Gemeinsam ist allen diesen Flechten die Eigenschaft, bei der Behandlung mit Ammoniak Orcin (I), in manchen Fällen das homologe β-Orcin (II) abzuspalten, aus dem sich bei Gegenwart von Luft unter Mitwirkung des Ammoniaks der eigentliche Farbstoff, „Orcein" genannt, ein Gemisch mehrerer Verbindungen, bildet.



Die Muttersubstanzen des Orcins (β-Orcins) gehören den von O. HESSE, TOPF und PATHERNÒ gründlich studierten Flechtensäuren an, esterartigen Derivaten des Orcins oder nahen Verwandten von ihm. Es sind dies Lecanorsäure (Diorsellinsäure), Erythrin, Orsellinsäure, Evernsäure und Ramalsäure. Andere Flechtenbestandteile, Barbatinsäure, Atranorin, β-Orcinolcarbonsäuremethylester, Atranorinsäure u. s. w., leiten sich vom β-Orcin, zum Teil auch vom Methylphloroglucin ab.

Orcin schmilzt wasserfrei bei 106,5—108°, siedet bei 287—290° und ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Eisenchlorid gibt eine violettschwarze, Chlorkalk eine dunkelrote Färbung. Es kann aus Toluoldisulfosäure durch Kalischmelze im großen dargestellt werden. In den Flechten kommt es auch in freier Form vor.

Orcein, das färbende Prinzip der Orseille, wurde von ROBIQUET (*A.* **15**, 289 [1835]) zuerst beobachtet. Man kann es aus käuflicher Orseille als braunrotes Pulver isolieren und aus Orcin künstlich erhalten, wenn man dieses in dünner Schicht unter einer Glasglocke längere Zeit Ammoniakdämpfen aussetzt. Das tiefbraune Reaktionsprodukt wird an der Luft getrocknet und durch Behandlung mit Äther, in dem es unlöslich ist, von Verunreinigungen befreit. Schneller erfolgt die Orceinbildung durch Oxydation der Muttersubstanz in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Ob alle diese Produkte miteinander identisch sind, ist völlig unsicher. In dem aus Orcin und Ammoniak durch Luftoxydation gewonnenen Orcein sind nach K. ZULKOWSKI und K. PETERS (*Monatsh. Chem.* **11**, 227 [1890]; s. C. LIEBERMANN, *B.* **7**, 247 [1874]; **8**, 1649 [1875]) 3 Farbstoffe enthalten.

Zur Herstellung der technischen Orseille existiert eine große Anzahl von Vorschriften.

Man befreit die Flechten zunächst von anhaftendem Sand und Steinen. Dann arbeitet man sie energisch mit Wasser durch, kocht auch zuweilen auf und gießt sie durch Siebe. Die farbgebenden Bestandteile gehen zum Teil gelöst, zum Teil als Pulver durch. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt und in offenen Kufen gelinde erwärmt. Der Farbstoff scheidet sich allmählich als Teig ab und kommt als Orseille en pâte in den Handel. In manchen Fabriken werden die gemahlenen Flechten erst mit Kalkwasser oder Sodalösung behandelt und gekocht, bevor man sie der Einwirkung des Ammoniaks aussetzt. Persio oder Cudebear (Cudbear), früher aus schottischen Lecanoraarten, jetzt aus gewöhnlichen Roccellaflechten gewonnen, ist der eingetrocknete und gepulverte Farbstoff, aus der Paste erhalten. Der Name soll von CUTHBERT GORDON abgeleitet sein, der in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts das Produkt in England und Schottland in Aufnahme brachte. Orseilleextrakt oder -charmin ist ein bei niedriger Temperatur eingedampfter Teig, der etwa doppelt so ausgiebig wie das Ausgangsmaterial sein soll, französischer Purpur der Kalklack der Orseille, durch Ausfällung mit Calciumchlorid aus ihrer ammoniakalischen Lösung erhalten. Unter demselben Namen wird auch ein Präparat vertrieben, das in folgender Weise dargestellt wird. Man fällt den ammoniakalischen Flechtenauszug mit Salzsäure, löst den Niederschlag wieder in Ammoniak und setzt die Flüssigkeit der Luft aus. Die rote Lösung wird auf 75° erwärmt, wobei sie purpurfarbig wird, und mit Säuren der Farbstoff ausgefällt. Er ist violettstichig purpurn.

Zur Wertbestimmung der Orseillepräparate werden Probefärbungen auf Wolle hergestellt und dem Farbbad 10% (vom Wollgewicht) Alaun und 2% Weinsäure zugesetzt und mit Standardmustern verglichen.

Über Bestimmung des Orcingehalts in den Flechten durch Titration mit Natriumhypochlorit und Jod s. H. E. WATT (*Journ. Soc. chem. Ind.* **27**, 612 [1908]) und J. STENHOUSE (*A.* **149**, 295 [1869]).

Verfälschungen der Orseille kommen oft vor, da sie hoch im Preis steht. Man benutzt Blau- oder Rotholzextrakt und Teerfarben (Fuchsin, Azofarbstoffe). (Einen Untersuchungsgang s. P. HEERMANN, *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* 28, 41; *Chem. Ztrlbl.* **1910**, I, 1061.)

Orseille, vor der Einführung der Teerfarbstoffe im größten Umfange verwendet, dient jetzt noch in geringem Maße zum Färben von Wolle auf Tonerdebeize. Die sehr lebhaften roten bis bläulichroten Färbungen fallen gleichmäßig aus, sind aber sehr unecht. Am echtesten ist Französisch-Purpur. *G. Cohn.*

Quercitron ist die Rinde der Färbereiche, Quercus tinctoria oder nigra. Diese erreicht eine Höhe von 20—30 *m* und wächst in Nordamerika; früher wurde sie auch in Frankreich und Bayern angepflanzt. Der Farbstoff ist nur in der Rinde enthalten; sie wird abgehobelt, getrocknet und kommt als Hirnschnitt, Pulver oder Fasermahlung auf den Markt. Beim Einkauf kontrolliert man den Wassergehalt der Rinde und erkennt durch eine Aschenbestimmung, ob sie eine Beimischung von Sand enthält. Zur Feststellung der Farbkraft kocht man je 20 *g* eines bekannten guten Rindentyps und der zu untersuchenden Rinde aus und macht vergleichende Ausfärbungen auf Wolle, die mit Kaliumbichromat und Weinsäure oder mit Zinnsalz und Oxalsäure gebeizt ist.

Die Rinde verdankt ihren Farbstoffcharakter dem von CHEVREUL entdeckten Quercitrin, $C_{36}H_{38}O_{20}$, einem Glucosid, welches durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure glatt in Rhamnose und Quercetin, d. i. 3,5,7,3′,4′-Pentaoxy-flavon (Formel s. S. 114), den eigentlichen Farbstoff, gespalten wird. Man stellt es dar (C. ZWENGER und F. DRONKE, *A.* Suppl. **1**, 267 [1861]; C. LIEBERMANN und S. HAMBURGER, *B.* **12**, 1179 [1870]), indem man die gemahlene Quercitronrinde mit 85% igem Alkohol auskocht, die Hälfte des Alkohols abdestilliert und den in Lösung enthaltenen Farbstoff mit Bleiacetatlösung ausfällt. Dann entbleit man die Lösung mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat zur Trockne, löst den Farbstoff wieder in Alkohol und fällt ihn durch Wasserzusatz aus; schließlich wird er aus kochendem Wasser einigemal umkrystallisiert. Quercitrin läßt sich auch leicht aus wässeriger Lösung herstellen, indem man die Rinde mit kochendem Wasser extrahiert und auf 9—10° *Bé* eindampft. Beim Erkalten krystallisiert bereits reines Quercitrin aus. Zur Gewinnung größerer Mengen konzentriert man bis etwa 80° *Bé* und wendet dann die Reinigung mittels Bisulfits an. Das Quercitrin ist graugelb gefärbt und krystallisiert in glänzenden Blättchen, welche 3 *Mol.* Wasser enthalten. *Schmelzp.* 174—176°; *D* fast 1,6. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, löst sich gut in heißem Wasser und Alkohol sowie in heißem Eisessig und in Alkalien. Mit Eisenchlorid gibt es eine dunkelgrüne Färbung.

Quercetin krystallisiert in gelben Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Es schmilzt bei 316—317°, löst sich in 182 Tl. kochendem Wasser und in 229,2 Tl. kaltem absoluten

Alkohol, in Alkalien mit gelber Farbe, in *konz.* Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. Es reduziert alkalische Kupferlösung. Es gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und liefert ein grauschwarzes Eisensalz $C_{15}H_7O_7Fe + 1\frac{1}{2}H_2O$ (F. ZETZSCHE und A. LOOSLI, *A.* 445, 283 [1925]). Quercetin liefert bei der Reduktion Cyanidinchlorid, den Farbstoff der Rose, Preißelbeere und Kornblume (R. WILLSTÄTTER, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. **1914**, 769; s. auch *B.* 47, 2874 [1914]). Es ist zuerst von V. KOSTANECKI, LAMPE und TAMBOR (*B.* 37, 1402 [1904]) synthetisch erhalten worden, später unter anderen von J. ALLAN und R. ROBINSON (*Journ. chem. Soc. London* **1926**, 2334) sowie von J. SHINODA und S. SATO (Journ. Pharmac. Soc. Japan **1927**, 23; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2545).

Zur Fabrikation von Extrakt wird die Quercitronrinde in einer offenen oder geschlossenen Extraktionsbatterie mit kochendem Wasser ausgezogen. Die Brühen werden im Vakuum eingedampft. Der Extrakt kommt flüssig in einer Konzentration von 20—30 *Bé* oder fest mit etwa 15—17% Wassergehalt auf den Markt. Bei dieser Arbeitsmethode erhält man einen Extrakt, der nur Quercitrin enthält, das beim Erkalten auskrystallisiert und schon bei 25° *Bé* einen dick- bis zähflüssigen Krystallbrei gibt. Aus 100 *kg* Rinde erhält man 35—38% Quercitronextrakt (30° *Bé*).

Ein Zusatz von Natriumcarbonat während der Extraktion erhöht die Löslichkeit des Quercitrins; vor dem Eindampfen wird dann neutralisiert. Die so erhaltenen Extrakte sind aber etwas harzig. Es werden auch Extrakte hergestellt, indem man die Brühen mit verdünnter Schwefelsäure eine bestimmte Zeit kocht, neutralisiert und eindampft. So gewonnene Präparate enthalten mehr oder weniger Quercetin, werden aber wegen der rotstichigen Nuancen, die letzteres auf Chrombeize gibt, nicht viel verwendet.

Der größte Teil der Quercitronrinde wird heute in nordamerikanischen Extraktfabriken extrahiert. Konzentriert man die wässerige Lösung auf etwa 10—12° *Bé*, so scheidet sich reichlich ziemlich reines Quercitrin aus. Es wird unter dem Namen „Flavin einfach" in den Handel gebracht. Kocht man mit Mineralsäure, so erhält man technisches Quercetin, das als „Flavin doppelt" verkauft, jetzt aber kaum noch verwendet wird. Auch Mischungen beider Produkte werden fabriziert.

Die Mutterlaugen der Flavinfabrikation werden eingedampft und als Quercitronextrakte zweiter Qualität oder in Mischungen mit gutem Extrakt verkauft; diese Präparate geben trübere und weniger blumige Nuancen als der reine Extrakt. Im Gegensatz zum Kreuzbeerenextrakt gärt Quercitronextrakt nicht, neigt aber, wenn wenig *konz.*, zu Schimmelbildung.

Der Quercitronextrakt wird heute noch ziemlich viel in der Textilindustrie sowie zur Herstellung von Schüttgelb verwendet. In der Färberei und Druckerei werden größtenteils nur Quercitrin enthaltende Extrakte gebraucht, weil sie grüngelbe Nuancen geben, die man dem Orangerot des Quercetins vorzieht. Zum Färben auf Baumwolle wird Quercitronextrakt nur wenig verwendet, unter anderm zur Herstellung von Oliv mit Eisenbeize und zum Nuancieren von Blauholzschwarz. Größere Anwendung findet er heute noch in der Druckerei, namentlich als Ersatz für den teuren Kreuzbeerenextrakt. Das schlecht lösliche Quercetin wird in der Druckerei nicht gebraucht. Auf Wolle wird Quercitronextrakt ähnlich wie Gelbholzextrakt verwendet, indem man sie zuerst mit Zinn- oder Chrombeize, ev. unter Zusatz von Tonerdesalzen, beizt und dann ausfärbt. Im allgemeinen gibt er weniger lebhafte Nuancen als Gelbholz- und Kreuzbeerenextrakt und wird mehr für Modenuancen als für reines Gelb verwendet.

Unterscheidung von Quercitron- und Gelbholzextrakt. Verdünnt man eine Lösung des Extraktes in *konz.* Schwefelsäure mit Wasser, so bleibt bei Gelbholz die Orangefarbe bestehen, während die Quercitronextraktlösung fast völlig entfärbt wird. Unter dem Mikroskop zeigt Quercitron gehäufte Granulationen und wenige, schlechtausgebildete tafelförmige Krystalle, Gelbholz dagegen wohlausgebildete rhombische Prismen und Nadeln, die bisweilen zu Rosetten vereinigt sind (E. JUSTIN-MUELLER, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 27, 844 [1920]; Rev. gén. Mat. colorantes 25, 104 [1921]). *Zübelen* †.

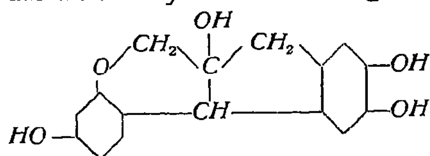
Rotholz, zuerst aus Ostindien, aber erst nach der Entdeckung Südamerikas aus diesem in großen Mengen nach Europa gebracht, zeigt im Gegensatz zum Blauholz in den verwendeten Qualitäten ziemlich große Verschiedenheiten im Farbstoffgehalt und -ton, so daß man annehmen muß, daß nicht alle unter dem Namen Rotholz verkauften Hölzer den gleichen Farbstoff enthalten, oder aber, daß diese Erscheinungen durch Nebenprodukte hervorgerufen werden.

Die wichtigsten Rothölzer sind:

1. Das Fernambukholz, bois de Fernambouc, Brazilwood, Brasilholz, von Caesalpinia crista. Die Bäume erreichen bis 40 *cm* Durchmesser und kommen hauptsächlich in Brasilien und Jamaica vor. Das Holz kommt entrindet in kurzen abgesägten Blöcken im Gewicht von 10—30 *kg* in den Handel, seltener in 2—3 *m* langen Stücken, die bis zu 200 *kg* Gewicht haben. Es ist hart, innen gelblich und wird an der Luft durch Oxydation rasch dunkelrot und braun. Das Fernambuk gehört zu den guten Rothölzern, doch kommen manchmal unter diesem Namen auch geringe Sorten auf den Markt.

2. Das Bahiaholz von Caesalpinia Brasiliensis.
3. Das Limaholz von Caesalpinia echinata.
4. Die St. Martha- und die Nicaragua-Rothölzer, aus Mexiko stammend.
5. Das Sapanholz, bois du Japon, Japanwood, stammt von Caesalpinia sapan. Außer diesen wichtigen Hölzern kommen noch andere auf den Markt, wie das Californienholz, das Terrafirmaholz aus Colombien, verschiedene Hölzer von der afrikanischen Westküste, Sierra-Leone, Liberia, Goldküste u. s. w., dann das Cambaholz, bois de Cam, Camwood, und einige Hölzer, die kaum noch den Namen Rotholz verdienen.

Rotholz enthält eine in reinem Zustande farblose Verbindung, das Brasilin, das durch Oxydation in den eigentlichen Farbstoff, das chinoide Brasilein, $C_{16}H_{12}O_5$, übergeht. Ersterem dürfte die nebenstehende Konstitutionsformel zukommen (W. H. Perkin und R. Robinson, *Journ. chem. Soc. London* **93**, 496 [1908]; Engels, Perkin und Robinson, ebenda, **93**, 1129 [1908]).



Die Synthese des Brasilins ist noch nicht gelungen; viele Versuche berechtigen zu der Hoffnung, daß dieses Ziel bald erreicht werden wird (vgl. W. H. Perkin, J. N. Ray und R. Robinson, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 941; P. Pfeiffer und H. Oberlin, *B.* **60**, 2142 [1927]). Entdeckt wurde Brasilin von Chevreul. Nach Versuchen von J. Zübelen u. a. ist als sicher anzunehmen, daß es nicht als Glucosid im Holz enthalten ist.

Als Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung verwendet man zweckmäßig die Krusten, die beim Abklären von Rotholzextraktlösungen in beträchtlichen Mengen auskrystallisieren. Man zerreibt sie mit verdünnter Salzsäure und kocht den gewaschenen Rückstand mit Wasser unter Zusatz von 10—15% Alkohol aus. Das Brasilin krystallisiert in gelben Nadeln aus; diese werden aus verdünntem Alkohol, nach Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure, umkrystallisiert (C. Liebermann und O. Burg, *B.* **9**, 1885 [1876]). Man kann Brasilin auch aus Wasser gut umkrystallisieren; um eine Oxydation zu verhindern, setzt man der Lösung ein Reduktionsmittel zu. Aus *konz.* Rotholzlösung kann man die Verbindung nach Schützenberger durch Kochsalz oder Glaubersalz aussalzen. *Geigy* stellt sie seit 1888 direkt aus dem wässerigen Rotholzauszug ohne Anwendung von Alkohol und Bleisalzen her. Sie krystallisiert in schwach gelblichen, feinen Nadeln, die sich rasch an der Luft bräunen, bei Darstellung größerer Mengen oft in großen, 3—4 *cm* langen Krystallagglomeraten. Brasilin löst sich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigsäure, in Alkalien mit schöner fluorescierender Carminfarbe. Es gibt dunkelbraune Eisenlacke. Es wird zum Färben mikroskopischer Präparate verwendet (J. Mawas, Compt. rend. Soc. de biologie **82**, 158 [1919]).

Das Brasilein enthält 2 Wasserstoffatome weniger als das Brasilin und wird durch die Oxydation des letzteren mit Luft, Jod, Kaliumjodat, Salpetersäure, salpetriger Säure u. s. w. dargestellt (C. Liebermann und O. Burg, *B.* **9**, 1887 [1876]; J. J. Hummel und A. G. Perkin, *B.* **15**, 2343 [1882]; C. Schall und Chr. Dralle, *B.* **23**, 1433 [1890]; K. Buchka, *B.* **17**, 683 [1884]; derselbe und A. Erck, *B.* **18**, 1138 [1885]).

Zur Gewinnung verwendet man wie beim Hämatein mit Luft verdünntes Stickstoffdioxyd, das man durch die Brasilinlösung oder durch gut abgeklärten 10gradigen Extrakt leitet. Mit den zwei letzteren Verfahren erhält man sofort krystallinisches Brasilein; dieses krystallisiert in grauen, glänzenden Blättchen. Es ist nur wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther, reichlich löslich in Alkohol (mit lebhafter rötlicher Fluorescenz), desgleichen in Essigsäure.

Die Verarbeitung des Rotholzes ist der des Blauholzes ähnlich; man schneidet es als Hirnschnitt, rein Pulver und lange Mahlung.

Für die Extraktion wird Hirnschnitt verwendet. Man verfährt, wie bei Blauholz beschrieben. Werden die Brühen, die etwa 1,5° *Bé* zeigen, sofort auf 25—30° *Bé* eingedampft, so erhält man einen rötlichbraunen, etwas harzigen Extrakt, der beim Verdünnen mit Wasser trübe wird. Vielfach wurden früher auch Spezialextrakte

hergestellt, wobei die Brühen erst auf 5–6° *Bé* eingedampft, geklärt, auf 12° *Bé* konzentriert, wieder geklärt und schließlich im Vakuum auf die gewünschte Stärke gebracht wurden.

In den Abklärungsständen setzen sich oft bis zu 1 *cm* dicke Krusten an, die, wenn der Extrakt abgeklärt ist, aus ziemlich reinem Brasilin bestehen und zu dessen Darstellung dienen.

Die Rotholznuancen sind wenig licht-, chlor-, seifen- und säureecht. Die Verwendung von Rotholz in Färberei und Druckerei hat deshalb ganz aufgehört. W. J. HUNT (*A. P.* 1 365 407 [1917]) will phenolartige Verbindungen durch Erhitzen von Rotholz gewinnen. *Zübelen* †.

Safflor, Carthame, safran bâtard, saf-flower, bastard saffron, Saffron, besteht aus den getrockneten Blumenblättern der Färberdistel (carthamus tinctorius L., wilder Safran, Bürstenkraut), einer Synanthere, die in Vorderasien angeblich einheimisch, heute in fast allen Weltteilen, besonders in Spanien, Italien, Ungarn, Rußland, ferner in Persien, Südamerika und Mexiko gezüchtet wird.

Die (einjährige) Pflanze entwickelt im Juli und August Blüten, die mit denen der Disteln eine gewisse Ähnlichkeit haben. Sie sind rot oder orangefarben, röhrenförmig. Wenn sie zu welken beginnen, werden sie ausgerupft und im Schatten getrocknet oder erst einer Behandlung mit Wasser, in Ägypten mit Salzwasser, unterzogen, abgepreßt, getrocknet und verpackt. Das Salzwasser entzieht dem Safflor einen gelben wertlosen Farbstoff. Man erntet gewöhnlich 2mal. Die erste Ernte wird höher bewertet. Der dunkelrote persische Safflor gilt als der beste; der ägyptische, der in Ballen zu 300–350 *kg* in den Handel kam, steht ihm wenig nach, desgleichen der ungarische. Die übrigen Handelssorten sind weniger geschätzt. Guter Safflor soll dunkel feuerrot sein, von starkem Geruch, etwas feucht, frei von Kelch- und Spreublättchen.

Er enthält 3 Farbstoffe. Genauer untersucht sind das rote Carthamin, in Wasser schwer löslich, und Safflorgelb, leicht löslich. 100 Tl. Safflor enthalten etwa 25–30 Tl. des letzteren (nebst Salzen) und etwa 0,3–0,6 Tl. Carthamin, außerdem etwa 4 Tl. nur in Alkalilauge löslichen gelben Farbstoff (SALVÉTAT, *Ann. Chim.* [3] 25, 337 [1849]). Nur der rote Farbstoff ist für die Färberei von Wert.

Carthamin wird dem gewaschenen Safflor durch verdünnte Sodalösung entzogen (A. SCHLIEPER, *A.* 58, 357 [1846]). Dann wird der Farbstoff auf Baumwollstreifen mittels Essigsäure niedergeschlagen. Man zieht ihn mit Sodalösung wieder von der Faser ab und fällt ihn mit Säuren aus. Bequemer geht man von einem Handelsextrakt aus (T. KAMETAKA und A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* 97, 1415 [1910]), extrahiert diesen mit Pyridin und scheidet durch Zusatz von Wasser den Farbstoff aus der Lösung in Krystallen ab, die man mit Äther und Chloroform von Wachs befreit. Carthamin entspricht nach dem Trocknen bei 125° der Formel $C_{25}H_{24}O_{12}$. Es krystallisiert mit Pyridin (*Schmelzp.* etwa 228–230°) und nimmt aus der Luft 2 *Mol.* Wasser auf; es ist schwerlöslich in siedendem Alkohol, leicht in Alkalien, Ammoniak und Sodalösung. Kochen mit Alkali gibt p-Cumarsäure und p-Oxybenzaldehyd. Die alkalische Lösung zersetzt sich schnell unter Oxydation.

Das lösliche Safflorgelb kann als Bleilack gefällt werden. Es ist eine sehr veränderliche, wenig untersuchte Verbindung.

Aus Safflor wurde früher eine ganze Reihe von Handelspräparaten hergestellt. Am wichtigsten ist das Safflorcarmin, eine dickflüssige, kirschrote Brühe von Carthamin, die vielfach, namentlich zum Rosafärben von Seide, gebraucht wurde. Sie wurde im wesentlichen nach der SCHLIEPERschen Vorschrift gewonnen; der schließlich erhaltene Niederschlag wurde durch Auswaschen von Salzen befreit. Vegetabilisches Rot, Rot végétal, spanisches, portugiesisches Rot, ist unvollkommen gereinigtes, getrocknetes Carthamin. Es kam auch als Rouge en tasses, assiettes, feuilles, écailles, mit Talk gemengt als Fard de la Chine (Schminke) in den Handel.

Safflor färbt Seide und Baumwolle direkt. Die mit ihm erzielten Färbungen sind lebhaft, aber völlig unecht gegen Seife, Chlor und schweflige Säure, auch wenig widerstandsfähig gegen Licht und Luft; deshalb ist der Farbstoff von synthetischen Produkten fast völlig verdrängt worden. Er dient jetzt aber noch zum Färben von Schminken, künstlichen Blumen, Likören und Konfekt, Fetten, in der Pharmazie zur Herstellung feiner Räucherspecies. Nachweis in Fetten und Ölen: W. BRINSMAID, *Journ. Ind. engin. Chem.* 13, 216 [1921].

Safran (arabisch Azafran) sind die getrockneten Blütennarben von Crocus sativus L. (Iridee).

Die Pflanze ist im Orient heimisch, wird aber vielfach in Südfrankreich, Spanien und Niederösterreich angebaut. Sie blüht im September und Oktober. Safran ist ein dunkelrotgelbes Pulver von stark gewürzhaftem Geruch. 70 000–80 000 Blüten liefern 1 *kg*. Gegenwärtig sind nur 2 Handelssorten von Bedeutung, der französische oder Gatinais-Safran, am meisten geschätzt, und spanischer, weniger wertvoll. Da das Einsammeln und Trocknen der Blüten mühsam ist und die Pflanzen auch sehr von Pilzen zu leiden haben, so ist die Kultur in starkem Rückgang begriffen. Safran wird in der unglaub-

lichsten Weise mit anorganischen und organischen Substanzen verfälscht. Die Literatur dieser Verfälschungen ist außerordentlich groß. Die Droge soll sich weich und elastisch anfühlen, der Geschmack gewürzhaft bitter, nicht salzig oder süßlich sein. Der Gehalt an Griffeln betrage nicht mehr als 10%, an Wasser nicht mehr als 15%, an Rohfaser etwa 5%, an Asche höchstens 8%. 1 Tl. soll 100 000 Tl. Wasser rein und deutlich färben. Über Geschichte, Kultur, Handel mit Safran s. G. PIERLOT, *Chim. et Ind.* **14**, 839 [1925]; Analysen: VALDIQUIÉ, Bull. Sciences Pharmacol. 25, 302 [1918]; Verfälschungen der letzten 25 Jahre: A. NESTLER, *Pharmaz. Zentralhalle* 64, 148 [1923]; Weiteres über Nachweis, Untersuchung u. s. w.: A. VERDA, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4, 222 [1913]; G. VICARI, ebenda **6**, 195 [1915]; PIERLOT, Ann. des Falsifications **9**, 24; *Chem. Ztrlbl.* **1916**, II, 847; P. TORELLI, Boll. Chim. Farm. 62, 294; *Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 1625; G. PIERLOT, Ann. des Falsifications 18, 464 [1925] G. BUNUNING, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 264, 461 [1926].

Die Farbstoffe des Safrans sind in neuerer Zeit Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen (P. KARRER, und H. SALOMON, *Helv. chim. Acta* **10**, 397 [1927]; **11**, 513, 711 [1928]; P. KARRER, A. HELFENSTEIN und R. WIDMER, ebenda **11**, 1201 [1928]; R. KUHN, A. WINTERSTEIN, W. WIEGAND, ebenda **11**, 716 [1928]; s. auch W. SCHEITZ, *Chem-Ztg.* **30**, 299 [1906]; F. DECKER, *Arch. Pharmaz.* 252, 139 [1914]; M. GUERBET, *Journ. Pharm. Chim.* [7] 26, 218 [1922]). Es wurden aus dem Safran isoliert α-, β- und γ-Crocetin. Ersteres ist eine Dicarbonsäure, $C_{17}H_{20}(CO_2H)_2$; β-Crocetin ist ihr Monomethylester, γ-Crocetin ihr Dimethylester. α-Crocetin, dem Bixin nahe verwandt, dürfte der Formel $HO_2C \cdot CH:[CH \cdot C(CH_3):CH \cdot CH]_3:CH \cdot CO_2H$ entsprechen. Es ist im Safran mit einem Zucker verestert, als α-Crocin, $C_{17}H_{20}(CO_2 \cdot C_{12}H_{21}O_{10})_2$, enthalten, das bei der Hydrolyse ausschließlich Glucose liefert. α-Crocetin schmilzt bei 285° (korr.), β-Crocetin bei 205–206°, γ-Crocetin bei 199–200°. α-Crocetin gibt mit *konz.* Schwefelsäure eine blaue Färbung, die bald über Violett nach Rot umschlägt.

Außer den Farbstoffen enthält Safran auch einen Bitterstoff, Picrocrocin (R. KAYSER, *B.* **17**, 2228 [1884]; E. WINTERSTEIN und J. TELECZKY, *Helv. chim. Acta* 5, 376 [1922]).

Safran wird besonders im Haushalt zum Färben von Nahrungsmitteln (Käse u. s. w.) und zarten Geweben (Gardinencreme) gebraucht. Crocetin ist ein Beizenfarbstoff, der auf Zinnbeize ein trübes Grüngelb liefert, das durch Ammoniak in ein reineres, gegen Seife und Licht widerstandsfähigeres Goldgelb umschlägt.

Sandelholz, bois de santal, Santal wood, lignum santalinum, ist das Kernholz von Pterocarpus santalinus und Pterocarpus indicus (Dalbergiee), welche in Ostindien, Ceylon, Timor und an der Koromandelküste heimisch sind. Das Holz kommt in 4seitigen, sehr harten und schweren (*D* 1,18) Blöcken in den Handel. Sie sind innen blutrot, außen schwarzrot gefärbt, splittrig und nehmen eine schöne Politur an. Sie werden auf europäischen Farbmühlen geraspelt oder gemahlen. Identisch mit dem Holz dürfte auch das sehr geschätzte Caliatur- oder Cariaturholz sein, das aus Ostindien in Kloben von 2–3 *m* Länge kommt.

Das Sandelholz enthält 16,7% eines roten Farbstoffs, der 1814 von J. PELLETIER (*Ann. chim.* [2] **51**, 193 [1832]) in unreiner Form isoliert und Santalin benannt worden ist. Er kommt nach v. KOCHENHAUSEN (*Ztschr. angew. Chem.* 17, 883 [1904]) als Glucosid in der Pflanze vor. Die reine Substanz bildet ein rotes, mikrokrystallinisches Pulver, das bei 268° erweicht und über 300° verkohlt, löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton mit roter Farbe, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther, in verdünnten Alkalien löslich mit rotvioletter Farbe. Mit den alkalischen Erden und Schwermetallsalzen liefert sie rotbraun bis blutrot gefärbte Lacke. Die Formel $C_{15}H_{14}O_5$ des Körpers enthält ein Methoxyl und 2 Hydroxylgruppen (J. C. CAIN und J. L. SIMONSEN, *Journ. chem. Soc. London* **101**, 1070 [1912]; N. FRANCHIMONT, *B.* **12**, 14 [1879]). Sie wird neuerdings von H. DIETERLE und W. STEGEMANN (*Arch. Pharmaz.* und *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 264, 1 [1926]) bestätigt, während P. O'NEILL und A. G. PERKIN die Formel $C_{24}H_{22}O_8$ befürworten (*Journ. chem. Soc. London* **113**, 125 [1918]). Die Oxydation eines Dimethyläthers führt zu Anissäure und Veratrumsäure. Der dem Farbstoff zugrunde liegende Kohlenwasserstoff ist Anthracen. Zur Darstellung des Santalins extrahiert man das geraspelte Holz mit Äther. Den krystallinischen Ätherrückstand löst man in Alkohol, fällt den Farbstoff als Bleisalz aus, kocht es mit Alkohol aus und zerlegt es mit Schwefelsäure u. s. w. Durch Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure kann man den Farbstoff in wasserlösliche Form bringen (A. ZANDER, *D. R. P.* 41184).

Außer Santalin enthält Sandelholz noch Desoxysantalin (P. O'NEILL und A. G. PERKIN) sowie zwei weitere, bislang wenig untersuchte, dem Santalin verwandte Farbstoffe (DIETERLE und STEGEMANN).

Über weitere Bestandteile des Holzes (Pterocarpin, Homopterocarpin u. a. m.) s. CAZENEUVE und HUGOUNENG, *Bull. Soc. chim. France* **23**, 97 [1874]; Journ. de Pharm. **16**, 104, 154 [1887]; **19**, 53 [1889]; *Compt. rend Acad. Sciences* **104**, 1722 [1887]; W. G. BOORSMA, Pharm. Weekblad 52, 1662 [1915]).

Das gemahlene oder geraspelte Holz diente zum Färben von Wolle und Baumwolle. Santalin geht zwar auf Wolle direkt; doch entwickelt man die Farbe durch Nachbeizen mit Aluminium-, Chrom-, Zinn- und Eisenbeizen und erzielt dann blutrote bis tief bordeauxrote Nuancen. Die Färbungen sind ziemlich säureecht, aber wenig beständig gegen Licht und Alkali. Die mit dem Holz vorgefärbte Wollfaser zeigt eine besonders starke Neigung, einer Indigoküpe das Indigoweiß zu

entziehen. Vereinzelt stellt man noch Farblacke für Tapeten aus dem Farbholz dar. Ferner dient es zum Färben von Lacken und kosmetischen Tinkturen, Likören, Backwerk, Nahrungsmitteln, zur Herstellung von Räucherkerzen u. s. w.

Über Vorkommen, Pflanzung, Zubereitung und Verwendung s. Chemist-Druggist **97**, 378 [1922].

Die Wertbestimmung erfolgt durch Probefärbungen. Nachweis einer Färbung mit Sandelholzfarbstoff s. L. SOEP, Analyst **52**, 696 [1927].

Sauerdornwurzel s. Berberitzenwurzel.

Tournesol ist ein roter Farbstoff, der in Südfrankreich aus den Blumenblättern und Früchten von Crozophora (Croton) tinctoria gewonnen wird. Man taucht in den ausgepreßten Saft Leinwandlappen und hängt diese in Pferdeställen auf, wo sich unter dem Einfluß der Ammoniakdämpfe der Farbstoff entwickelt. Er dient zum Färben von Käse, Backwaren und Likören. Nach R. MÖHLAU enthält Tournesol jetzt nur Brasilin.

Waid s. Indigo.

Waras ist ein rotes harziges Pulver, den Samenhülsen eines Strauches, Flemingia congesta, entstammend, der in Indien und Afrika wächst.

In chemischer und tinktorieller Beziehung hat die Droge viel Ähnlichkeit mit der Kamala (A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **73**, 660 [1898]). Hauptbestandteil ist Flemingin, $C_{12}H_{12}O_3$, ein orangerotes krystallinisches Pulver vom *Schmelzp.* 171–172°, leicht löslich in kaltem Alkohol und in Essigsäure; Alkalien lösen es mit orangeroter Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braunschwarz, die Kalischmelze liefert neben Essigsäure Salicylsäure und o-Cumarsäure (?). Außer Flemingin kann Homoflemingin in sehr kleiner Menge isoliert werden: feine gelbe Nadeln vom *Schmelzp.* 165–166°. Verhalten gegen Alkalilösung und Eisenchlorid wie bei Flemingin.

Waras wird zum Färben von Wolle und besonders von Seide benutzt. Flemingin färbt letztere in heißer Sodalösung goldgelb, ähnlich wie Rottlerin, aber viel intensiver. Außerdem dient die Droge in ihren Heimatländern als Cosmeticum und als spezifisches Heilmittel gegen Erkältungen.

Wau, Färberwau, Gelbkraut, Gaude, weld, ist eine Resedaart, Reseda luteola, welche in Mitteleuropa wild wächst, früher auch in Deutschland, England und Frankreich angebaut wurde. Die gut ein Jahr alte, im Juli bis August vollständig entwickelte Pflanze wird ausgerupft und an der Luft getrocknet. Alle Teile, besonders aber die oberen blühenden Äste, enthalten einen Farbstoff, der von CHEVREUL (Journ. chim. med. **6**, 157) entdeckt und Luteolin benannt wurde.

Ein flüssiger und ein trockener Wauextrakt (Weldextrakt) wird technisch hergestellt und bildet das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des reinen Farbstoffs (A. G. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **69**, 206, 799 [1896]; J. HERZIG, *Monatsh. Chem.* **17**, 421 [1896]; *B.* **29**, 1013 [1896]; **30**, 656 [1897]). Man kocht 300 *g* trockenen Extrakt einige Stunden mit 3 *l* Wasser unter Zusatz von 100 *g* Salzsäure, koliert von einem sich allmählich abscheidenden Harz ab und läßt das Filtrat stehen. Es fällt braunes, unreines Luteolin aus, das man mit Äther aufnimmt und der filtrierten Lösung mit verdünnter Alkalilauge entzieht. Aus der Lauge wird mit Säuren der Farbstoff ausgefällt. Er wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Luteolin krystallisiert in gelben Nadeln, die über 320° schmelzen; sie sind nur spurenweise in Wasser und schwer in Alkohol (1:37) löslich, leicht in Alkalien mit tiefgelber Farbe, rotgelb in *konz.* Schwefelsäure. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün. Die Kalischmelze liefert Phloroglucin und Protocatechusäure (ROCHLEDER, *Ztschr. f. Chem.* 1886, 602). Luteolin ist ein Tetraoxyflavon (S. 114); über seine Synthese s. ST. V. KOSTANECKI, A. ROŻYCKI und J. TAMBOR, *B.* **33**, 3410 [1900]; V. KOSTANECKI und E. DILLER, *B.* **34**, 1449 [1901]; S. TAINBERG und V. KOSTANECKI *B.* **37**, 2625 [1904]. Erwähnt seien noch Salze des Farbstoffs mit Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure u. s. w., die schön krystallisieren und durch Wasser zerlegt werden.

Früher war Wau der wichtigste gelbe natürliche Farbstoff und hat auch als Gilbe (in Mischung mit Blau für Grün) ausgedehnte Anwendung gefunden. Die Färbungen auf Baumwolle, mit Chrom-, Tonerde- und Zinnbeize fixiert, sind nicht seifenecht und wenig lichtecht. Auf gebeizter Wolle erhält man gelbe, braungelbe und olivbraune Töne. Durch Fällung einer Wauabkochung mit Alaun und Kreide erhält man Schüttgelb, dessen feinere Sorten mit Pariserblau gemischt ein Schüttgrün liefern. Gegenwärtig wird Wau nur noch in der Seidenfärberei für gelbe Töne mit Tonerde oder Zinnbeize angewendet. Die Farben sind recht licht- und seifenecht.

Wongshy, Wongsky, chinesische Gelbschoten, sind die Früchte von Gardenia grandiflora (Rubiacee); ihr Kern besteht fast ganz aus einem gelben Pigment.

ROCHLEDER und MAYER (*Journ. prakt. Chem.* **72**, 394 [1857]; **74**, 1 [1858]; s. auch T. MUNESADA, *Chem. Ztrbl.* **1922**, III, 1200) isolierten aus den Gelbschoten einen roten Farbstoff. Er hat sich als identisch mit dem Safranfarbstoff α-Crocetin erwiesen (R. KUHN, A. WINTERSTEIN und W. WIEGAND, *Helv. chim. Acta* **11**, 716 [1928]).

Die Schoten werden in China zum Gelb- und Grünfärben von Baumwolle benutzt.

Literatur. H. BUCHERER, Lehrbuch der Farbenfabrikation. Leipzig 1921. – G. v. GEORGIEVICS, Lehrbuch der Farbenchemie. Leipzig-Wien 1922. – I. M. HEILBRON, *Journ. Soc. chem. Ind.* **43** T, 89 [1924]. – W. JAGGARD, Dyes and dyeing: natur's fadeless colours. Stratford on Avon 1926. – F. MAYER, Stickstofffreie nichtglucosidische Farbstoffe in V. MEYER und P. JACOBSONS Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, Tl. 5, Abt. 1. Berlin-Leipzig 1929. – M. MÖBIUS, Die Farbstoffe der Pflanzen. Berlin 1927. – A. G. PERKIN und A. E. EVEREST, The natural organic coloring matters. London 1918. – H. RUPE, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig 1900 und 1909. – H. RUPE, E. LENZINGER und M. JETZER, Nachweis und Darstellung der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe, Ab- und Aufbauversuche. Berlin-Wien 1922. – O. SCHUMM, Die spektrochemische Analyse natürlicher organischer Farbstoffe. Jena 1927. – A. H. WARE, Pflanzenfarbstoffe und Chromogene in Beziehung zur Pharmakognosie. Pharmac. Journ. **113**, 252 [1924]. – R. WILLSTÄTTER, Die Blattfarbstoffe. Berlin-Wien 1924. – J. H. WURDACK, Die natürlichen Pflanzenfarbstoffe. Journ. Amer. Pharm. Assoc. **13**, 307, 399 [1924]. – G. ZERR und R. RÜBENCAMP. Handbuch der Farbenfabrikation. Berlin 1922.

G. Cohn.

Farbstoffe, tierische, sind nur in beschränkter Zahl vorhanden und haben geringe technische Bedeutung. Es sei auf die Verwandtschaft der drei von Läusen produzierten Farbstoffe Cochenille, Kermes und Lac-Dye hingewiesen.

Cochenille (cochienal, coccionella) besteht aus den getrockneten Weibchen einer in Mexiko und Zentralamerika einheimischen Schildlausart (Coccus cacti). Die Tiere leben auf verschiedenen Arten der Gattung Opuntia, namentlich auf O. decumana, der sog. Nopalpflanze oder Fackeldistel (Nopalea coccinellifera), und werden in tropischen Gegenden in ausgedehnten Plantagen gezüchtet. Kurz vor der Zeit des Eierlegens werden sie gesammelt und durch heißes Wasser oder trockene Hitze getötet. Eine Nopalpflanzung von 1 *ha* liefert ungefähr 300 *kg* Cochenille, 140 000 Insekten wiegen etwa 1 *kg*. Die beste Cochenillesorte ist die Honduras-Cochenille. Man unterscheidet schwarze oder Zacatill-Cochenille (schwärzlich, rotbraun, glänzend) von silberfarbener, die mit einem weißlichen, seidenglänzenden Überzug bedeckt ist. Erstere stellt eine bessere Qualität dar und wird gegenwärtig neben Madras-Cochenille am meisten angewendet. Eines der wichtigsten Produktionsländer ist z. Z. Nordargentinien, wo z. B. in Marmol und Umgebung über 100 *t* getrocknete Insekten im Jahre geerntet werden (FIERZ-DAVID). China hat im Jahre 1924 etwa 640 *t* ausgeführt, die Canarischen Inseln 1927 etwa 250 *t*. Die Droge dient zur Gewinnung mehrerer Handelspräparate (s. u.). Sie wurde früher als Beizenfarbstoff in der Färberei von Seide und Wolle in großem Umfange gebraucht, ist aber da fast völlig durch die weit billigeren, ähnlich färbenden Azofarbstoffe verdrängt. Neben dem Farbstoff enthält die Cochenille leimartige, ferner wenig anorganische Bestandteile und ein von C. LIEBERMANN (*B.* **18**, 1969 [1885]; **19**, 328 [1886]; **20**, 959 [1887]) untersuchtes Wachs, Coccerin, $C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$, vom *Schmelzp.* 106°. Der Farbstoff besteht aus dem Alkalisalz der Carminsäure (s. u.).

Carmin ist die eiweißhaltige Tonerde-Kalk-Verbindung der Carminsäure. Er entsteht durch Fällung des heißen wässerigen Cochenilleauszuges mit Alaun als äußerst zartes Pulver und war früher als feurigste hochrote Farbe hochgeschätzt. Ähnliche Niederschläge erhält man mit saurem Kaliumoxalat, Weinstein und Zinnsalz u. s. w. Die verwendeten Chemikalien müssen absolut eisenfrei sein. Die beste Sorte ist der Carmin nakarat, leicht zerreibliche, sehr leichte trockene Stücke, unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in *konz.* Salz- oder Schwefelsäure. Der Farbstoff dient heute als Aquarellfarbe, zum Färben mikroskopischer Präparate, von Zuckerwaren (Erdbeer- und Himbeerkonfituren) und Nahrungsmitteln, zur Herstellung von Schminke u. s. w. Er eignet sich auch zum Färben natürlicher Blumen (G. E. MATTEI, *Chem. Ztrbl.* **1927**, II, 2683). Seine Lichtechtheit ist nicht groß, seine Waschechtheit aber unübertroffen.

Ein guter Carmin soll nur geringe Menge Asche enthalten, welche zumeist aus Tonerde und etwas Kalk besteht. Feuchtigkeit findet man durch Trocknen der Substanz bei 100°; den Gehalt an proteinartigen Substanzen berechnet man aus dem Stickstoffgehalt. Mineralische Bestandteile und Stärke bleiben beim Auflösen des Carmins in Ammoniak unlöslich zurück. Über die Verfälschungen mit Teerfarbenpräparaten s. E. VALENTA, Die bunten Druckfarben. Halle 1914. Über Löslichkeit von Carmin in Wasser und Pyridin s. W. M. DEHN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **39**, 1399 [1917].

Carminlack (Florentiner-, Wiener-, Pariser-, Venezianer-, Kugel-Lack; Neurot, Karmoisinrot, Groseille-, Ponceau-Laque) ist eine Verbindung des Cochenillefarbstoffs mit Tonerdehydrat. Zur Darstellung kocht man Cochenille mit Alaun und Wasser, seiht die Flüssigkeit durch ein Tuch und fällt sie mit Sodalösung. Zur Nuancierung ins Scharlachrote dient ein kleiner Zusatz von Zinnsalz. Die Farbe des Lackes ist sehr feurig, unempfindlich gegen Schwefelwasserstoff, aber nicht besonders lichtecht. Mischlacke sind Cochenillekrapplacke, hergestellt durch Niederschlagen von Carminlacken auf frisch gefällten Alizarinlacken, lebhaft scharlachrot, sehr echt, ferner Cochenillerotholzlack, durch Behandlung von Rotholzlack mit Cochenilleabkochung gewonnen, sehr lebhaft rot, weniger lichtecht, und schließlich Münchener Lacke, d. s. Carminlacke, die auf Zinnober niedergeschlagen sind.

Cochenillescharlach ist der Zinnlack des Farbstoffs. Die Farbe wird an Schönheit und Echtheit von keiner mit anderen Farbstoffen erzeugten übertroffen.

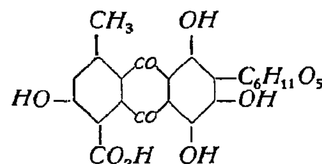
Präparierte oder ammoniakalische Cochenille, früher viel, jetzt nur selten noch statt Cochenille in der Färberei gebraucht, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Cochenille. Sie bildet ein violettgraues Pulver, löslich in Wasser mit violettpurpurner Farbe. Reaktionen s. C. F. MUTTELET, Ann. d. Falsifications **10**, 228 [1917].

Über Cochenilletinktur s. A. O. BENTLEY und S. MEAKIN, Pharmaceutical Journ. **115**, 135 [1925].

Über das Färben mit sog. reduzierten Carminen s. E. JUSTIN MUELLER, *F. P.* 561307 und 27836 [1923].

Über die Gewinnung von Carmin im Laufe der Zeiten s. *Farbe und Lack* **1924**, 411.

Carminsäure, $C_{22}H_{22}O_{13}$, das färbende Prinzip der Cochenille, wurde zuerst von WARREN DE LA RUE (*A.* **64**, 1 [1847]) dargestellt, nachdem PELLETIER und CAVENTOU (*Ann. Chim.* [2] 8, 250 [1818]) die erste Untersuchung des Cochenillefarbstoffs veröffentlicht hatten. Sie bildet granatrote, schief abgeschnittene Prismen, die im durchfallenden Licht orangerot erscheinen, schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol, leicht mit karmoisinroter Farbe in Alkalien. Beim Erhitzen auf 145° verlieren sie ihre Wasserlöslichkeit. Zur Darstellung fällt man den wässerigen Auszug der Cochenille mit Bleizucker, verreibt das Bleisalz mit Alkohol und zersetzt es mit der genau nötigen Menge Schwefelsäure. Diese Operationen werden mehrmals wiederholt. Die Lösung wird bei niedriger Temperatur verdunstet. Man krystallisiert aus 4 Tl. Eisessig und wäscht die abgeschiedenen Nadeln mit verdünntem Alkohol und Äther aus (E. SCHNUCK und L. MARCHLEWSKI, *B.* **27**, 2980 [1894]; M. v. MILLER und RHODE, *B.* **30**, 1762 [1897]; C. LIEBERMANN, P. HÖRNIG und F. WIEDERMANN, *B.* **33**, 149 [1900]). Die Verbindung ist eine Säure. Sie gibt mit Tonerdesalzen bläulichrote, mit Zinnsalzen scharlachrote, mit Bleiacetat blauviolette, mit Uransalzen grüne Fällungen.



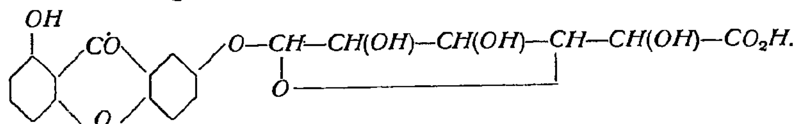
Um die Aufklärung der Konstitution der Carminsäure haben sich besonders C. LIEBERMANN und seine Mitarbeiter (*B.* **30**, 688, 1735 [1897]; **31**, 2079 [1898]; **33**, 149 [1900]; **42**, 1925 [1909]; **47**, 1213 [1914]) sowie O. DIMROTH und Mitarbeiter (*B.* **42**, 1611 [1909]; **43**, 1389 [1910]; *A.* **399**, 1 [1913]; *A.* **411**, 315 [1916]; *B.* **53**, 471 [1920]) verdient gemacht. Am wahrscheinlichsten ist z. Z. obenstehende Formulierung (vgl. aber E. JUSTIN-MUELLER, *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 791 [1926]).

Indischgelb, Jaune indien, Indian Yellow, Piuri, Purree, Purrea arabica, ist ein Produkt des tierischen Stoffwechsels (C. GRAEBE, *A.* **254**, 267 [1889]). Es wird in der Stadt Monghyr in Bengalen aus dem Harn von Kühen, die mit Mangoblättern[1] gefüttert werden, gewonnen. Der lebhaft gelb gefärbte Harn wird in irdenen Gefäßen erhitzt und scheidet hierbei den gelben Farbstoff ab, der abgepreßt, zu Kugeln geformt und getrocknet die Handelsware darstellt. Eine Kuh liefert pro

[1] Der Mangobaum, Mangifera indica L. (Anacardiacee), ist im südlichen Asien (vielleicht in Vorderindien und Ceylon) heimisch und wird jetzt in allen Tropen kultiviert.

Tag etwa 50 *g* Piuri. Nach neueren Meldungen hat die indische Regierung die Fütterung, weil den Tieren schädlich, untersagt. Die Handelsqualitäten werden mit A (beste Sorte) bis G bezeichnet. Die Ware sieht innerlich schön gelb, außen schmutzig grünlich bis bräunlich aus.

Der Farbstoff des Indischgelbs ist Magnesium- (und Calcium-) Salz der Euxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{11}Mg$, eines Glucosids, enthält aber auch dessen Spaltprodukt Euxanthon. Der Gehalt der besseren Sorten an der Säure beträgt etwa 65%, der geringsten nur etwa 34%. Mit abnehmendem Euxanthinsäuregehalt steigt der an Euxanthon, welches kein Farbstoff ist, also den Wert des Produkts herabsetzt. Die Säure, von ERDMANN (*Journ. prakt. Chem.* **33**, 190; **37**, 385; **71**, 195) und J. STENHOUSE (*A.* **51**, 425 [1844]) fast gleichzeitig dargestellt und untersucht, gehört zu den gepaarten Glucuronsäuren und hat folgende Konstitution:



Sie krystallisiert in glänzenden strohgelben Blättchen, *Schmelzp.* 156—158°. Man erhält sie (C. GRAEBE, l. c.; K. U. LEFÈVRE und B. TOLLENS, *B.* **40**, 4513 [1908]), indem man das Piuri mit verdünnter Salzsäure behandelt, um anorganische Bestandteile in Lösung zu bringen, den feuchten Rückstand mittels Ammoncarbonats in Wasser löst und das Filtrat wieder ansäuert. Ungelöst in der Carbonatlösung bleibt Euxanthon. E. NEUBERG und NEIMANN (*Ztschr. physiol. Chem.* **44**, 115 [1905]) stellten Euxanthinsäure durch Kondensation von Diacetylbromglucuronsäurelacton mit Euxanthon synthetisch dar. Letzteres, durch Hydrolyse der Säure neben Glucuronsäure gebildet, krystallisiert in gelben Nadeln oder Blättchen vom *Schmelzp.* 240° und ist sublimierbar; seine Konstitution (ST. v. KOSTANECKY, *B.* **25**, 1648 [1891]; **26**, 71 [1892]) als die eines 2,8-Dioxyxanthons wurde von F. ULLMANN und P. PANCHAUD (*A.* **350**, 108 [1906]) durch eine einwandfreie Synthese bewiesen (s. auch C. GRAEBE, *A.* **254**, 265 [1889]; ST. v. KOSTANECKI und B. NESSLER, *B.* **24**, 3983 [1891]).

Neuerdings hat man aus Mangoblättern eine Verbindung Mangin, Mangiferin isoliert, die als Muttersubstanz des Indischgelbs angesprochen wird (W. WIECHOWSKI, Arch. exp. Path. Pharm. **97**, 462 [1923]; F. MAYER, ebenda **101**, 383 [1924]; vgl. K. GORTER, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 103). Doch ist die für diese Verbindung aufgestellte Konstitutionsformel nicht mit der der Euxanthinsäure in Einklang zu bringen.

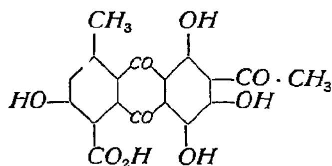
Indischgelb ist imstande, metallische Beizen anzufärben, wird aber in der Färberei nicht mehr benutzt. Dagegen findet es als Aquarell- und Ölfarbe in der Kunstmalerei Verwendung. Es zählt zu den sog. Permanentfarben (Normalfarben). Verfälscht wird es mit Chromgelb und Lacken gelber Teerfarbstoffe. Zur Feststellung der Reinheit genügt Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure. Es scheiden sich dann strohgelbe Flocken von Euxanthinsäure ab, während sich die Flüssigkeit entfärbt (A. EIBNER, Techn. Mitteil. f. Malerei **1908**, 47).

Kermes, fälschlich Kermesbeeren, graines de Kermes, vermillon végétal, entstammt gleich der Cochenille einer Schildlaus (Coccus ilicis), welche hauptsächlich auf der Steineiche (Ilex) und der Kermeseiche (Quercus coccifera) lebt, aber auch andere Pflanzen heimsucht. Die Färberei mit Kermes ist seit Jahrtausenden im Orient bekannt und diente zur Erzeugung einer Art Purpur. PLINIUS nennt ihn Coccigranum. Die Araber brachten das Insekt von Persien nach Spanien, wo es kultiviert wurde. Auch im Mittelalter war der Kermes hochgeschätzt, namentlich der aus ihm gewonnene Venezianer Scharlach. Nach der Entdeckung Amerikas verdrängte die Cochenille den Kermes. Das Tier kommt im südlichen Frankreich, Spanien und Portugal, besonders in Marokko, Algier, Oran, Kreta u. s. w. vor. Die kräftigen Weibchen, von der Größe eines Pfefferkorns bis einer Erbse, sind kugelrund, braun, staubig von Aussehen und haften mittels eines flockigen, wolligen Überzugs an den Bäumen.

Es gibt auch einen deutschen Kermes, Wurzelkermes, der von Läusen stammt, die sich an den Wurzeln von Scleranthus perennis befinden. Auch dieser war früher hochberühmt und diente schon im Mittelalter in ausgedehntem Maße zur Herstellung von Scharlachfärbungen.

Über die Verwendung in früherer Zeit s. W. v. MILLER, Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt **1882**, 73. Erst R. HEISE (*Arbb. Gesundheitsamt* **1895**, 513) isolierte den Farbstoff in reiner krystallisierter Form und untersuchte Löslichkeit und Spektrum. O. DIMROTH (*B.* **43**, 1387 [1910]; derselbe und W. SCHEURER, *A.* **390**, 43 [1913]; derselbe und R. FICK, *A.* **411**, 315 [1916]; derselbe und H. KÄMMERER, *B.* **53**, 471 [1920]) klärte seine Konstitution im wesentlichen auf.

Der Farbstoffgehalt der Droge übersteigt kaum 1%. Der wichtigste Bestandteil ist die Kermessäure, der nach der Untersuchung nebenstehende Formel zukommt:



Nach E. JUSTIN-MUELLER (*Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 791 [1916]) ist Kermessäure ein Naphthochinonderivat.

Im Kermes ist noch in geringer Menge ein zweiter, schön krystallisierender Farbstoff enthalten, die Flavokermessäure $C_{13}H_8O_6$.

Das Wachs des Kermes ist Cerotinsäurecerylester (A. E. SCHERNDAL, *A.* **399**, 60 [1913]), das Fett ein Glycerinfettsäureester.

Färbungen mit Kermes sind gegen alkalische Agenzien viel weniger empfindlich als solche mit Cochenille. In der Türkei diente Kermes zur Färbung der nationalen Kopfbedeckung, des Fez. Jetzt wird der Farbstoff nicht mehr verwendet. Reine Kermessäure färbt Wolle aus saurem Bade orange, auf Zinnbeize scharlachrot, auf Tonerdebeize prächtig bordeaux.

Lac-Dye (Lac-Lac) sind technische Produkte, die nach Herkunft und Verwendung der Cochenille nahestehen. Sie werden aus Gummilack (Gomme-Lacke Gumlac) bereitet (s. d. Bd. **II**, 96).

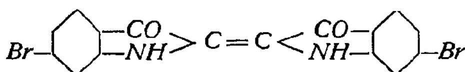
Man zieht ihn mit Sodalösung aus und fällt diese mit Alaun, wobei man Lac-Lac erhält. Behandelt man diese Fällung mit Säure, so gehen Farbstoff und Tonerde in Lösung, während Harz abgeschieden wird. Aus der filtrierten Flüssigkeit fällt man dann den Tonerdelack mit Alkali wieder aus und erhält so ein reineres Produkt, Lac-Dye. Es kommt in großen Brocken, in kleinen Tafeln oder als Pulver in den Handel und ist tief dunkelbraun bis fast schwarz gefärbt. Es ist hierbei zu bemerken, daß die Darstellung des Lac-Dye vielen Abänderungen unterliegt. Vielfach wird der Stocklack durch Wasser in Lösung gebracht und die durchgeseihte Flüssigkeit mit Kalk gefällt, oder er wird bloß gewaschen und der Bodensatz der Flüssigkeit, gepreßt und getrocknet, verkauft. Eine Reinigung erfolgt dadurch, daß man ihn mit Alkohol erschöpft, welcher nur Beimengungen aufnimmt (G. J. FOWLER, *D. R. P.* 226 880), dann mit sehr verdünnter (0,2 – 1%) Natronlauge den Farbstoff in Lösung bringt und durch schwaches Ansäuern wieder ausfällt. Die alkalische Lösung oxydiert sich leicht und wird zweckmäßig durch etwas Sulfit hiervor geschützt.

Geschichte, Zusammensetzung u. s. w. des Stocklacks s. bei A. FARNER (*Arch. Pharmaz.* **237**, 351 [1899]).

Der reine Farbstoff wurde von R. E. SCHMIDT (*B.* **20**, 1285 [1887]) isoliert und Lacainsäure genannt. O. DIMROTH und ST. GOLDSCHMIDT (*A.* **399**, 62 [1913]) klärten seine Konstitution in wesentlichen Punkten auf. Er ist der Kermes- und Carminsäure konstitutionell nahe verwandt und zweifellos ein Anthrachinonderivat. Die Formel ist $C_{20}H_{14}O_{10}$. 5 Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzbar. A. TSCHIRCH (Schweiz. Apoth.-Ztg. **60**, 609 [1922]) isolierte ferner einen gelben Farbstoff aus dem Stocklack, das Erythrolaccin, $C_{15}H_{10}O_5$, sublimierbar, gleichfalls ein Abkömmling des Anthrachinons.

Lac-Dye ist als Farbstoff viel weniger brauchbar als Cochenille. Er gibt mit Zinnbeize auf Wolle ein schönes Scharlach, das aber weniger lebhaft als das Cochenillerot ist. Die Färbung auf Tonerdebeize ist häßlich bräunlich. Reine Laccainsäure färbt Wolle aus saurem Bade kupferrot, auf Zinnbeize scharlachrot, auf Tonerdebeize karmoisinrot, gebeizte Baumwolle kräftig in ähnlichen Tönen wie Carminsäure.

Purpur. Dieser kostbarste und schönste Farbstoff der Alten wurde aus dem Saft der Purpurschnecken bereitet. Anfangs ein Abzeichen königlicher Würde, wurde er später auch von hohen staatlichen und kirchlichen Würdenträgern benutzt. Gegen das 12. Jahrhundert ging die Kunst der Purpurfärberei verloren. Als Schnecken kamen murex brandaris und trunculus, purpura haemostana u. a. in Betracht. Sie finden sich überall an den Küsten der heißen und auch gemäßigten Zonen. Aus dem blaßgelben Saft der Schnecken entwickelt sich der Farbstoff am Licht. Die Färbung war rot- bis blauviolett, nicht rot! Der Purpur ist oft Gegenstand der Untersuchung geworden (G. BIZIO, *B.* **6**, 142 [1873]; A. und G. DE NEGRI, *B.* **9**, 84 [1876]; E. SCHUNCK, *B.* **12**, 1358 [1879]; **13**, 2087 [1880]); aber erst P. FRIEDLÄNDER (*B.* **42**, 765 [1909]) gelang der Nachweis, daß 6,6′-Dibromindigo das zugrundeliegende Pigment von murex brandaris ist. Der Farbstoff wird aus dem Drüsensaft durch Oxydation erhalten. Die Form, in der er ursprünglich vorliegt, ist noch nicht ermittelt. Auch purpura aparta (Mexiko) und purpura lapillus (Europa) erzeugen anscheinend den gleichen Farbstoff (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **55**, 1655 [1922]). Vgl. auch SEERE, Rev. gén. matières colorantes **24**, 141; *Chem. Ztrlbl.* **1920**, IV, 749.



Sepia. Gewisse Mollusken des Meeres, die Tintenschnecken, auch Tintenfische genannt, können zum Schutz gegen Verfolger aus einer Blase (Tintenbeutel) eine tiefdunkelschwarzbraune Flüssigkeit absondern. Der Inhalt der Beutel wird ausgetrocknet und in Alkalilauge gelöst. Aus der filtrierten Flüssigkeit wird der Farbstoff mit Salzsäure ausgefällt, abgepreßt, gewaschen und mit Gummischleim abgerieben. Die wenig untersuchte Substanz ist in Säuren und Äther unlöslich (M. v. NENCKI und SIEBER, Jahrb. f. Tierchemie **1887**, 460). Die beste Sepia wird in Rom hergestellt und kommt als natürliche und kolorierte, d. h. mit etwas Krapplack rötlich getönt, in den Handel. Sie wird mit Umbra, welche durch den Aschegehalt nachgewiesen werden kann, verfälscht. Vgl. H. NEUGEBAUER, *Kolloid-Ztschr.* **43**, 65 [1927].

Sepia ist eine geschätzte Aquarellfarbe. Sie ist eine der am Licht beständigsten braunen organischen Farben, wenn auch nicht vollkommen haltbar.

Literatur: s. Farbstoffe, pflanzliche. *G. Cohn.*

Faserstoffe s. Asbest (Bd. **I**, 629), Baumwolle (Bd. **II**, 125) sowie Flachs, Hanf, Jute, Kapok, Kunstseide, Ramie, Seide, Wolle.

Fayence s. Tonwaren.

Fejoprot (TROPONWERKE, Mülheim a. Rh.) enthält an Eiweiß gebundenes Eisen und Jod. *Dohrn.*

Felamin (*Sandoz*) ist eine Verbindung von Ochsen-Gallensäuren mit Hexamethylentetramin; weißlich-grünstichiges Pulver, leicht löslich in Wasser, bitterlich-süßer Geschmack. Anwendung bei Gallensteinerkrankungen. Tabletten zu 0,3 *g*. *Dohrn.*

Felsol (ROLAND A. G., Essen) besteht aus einer Mischung von 0,25 *g* Pyramidon, 0,4 *g* Antipyrin, 0,25 *g* Jodantipyrin, 0,1 *g* Coffeïn mit Zusatz von Digitalis- und Strophanthusglucosiden sowie von Lobelin. Anwendung als Asthmamittel und gegen Migräne. *Dohrn.*

Fentons Lagermetall s. Zinklegierungen. *E. H. Schulz.*

Fermente sind katalytisch wirkende Substanzen, die von lebenden Zellen erzeugt werden, ohne daß ihre Wirkung an den Lebensprozeß als solchen gebunden ist. Sie lösen also, ohne selbst verändert zu werden, chemische Reaktionen aus, welche ohne ihre Mitwirkung auch, aber viel langsamer, vor sich gehen würden. Fermente sind ausgesprochen thermolabil und wirken spezifisch, d. h. sie greifen nur Substanzen von bestimmter Konstitution an.

Geschichtliches. Die Verwertung der jetzt als Fermentwirkungen bezeichneten Prozesse für praktische Zwecke reicht in das tiefste Altertum zurück und spielt zu allen Zeiten eine wichtige Rolle in der Wirtschaft der Menschheit. Die Auffassung ist weit verbreitet, daß Wissenschaft aus den Erfordernissen der Praxis entstehe. Dieser Ansicht gemäß sollte die Kenntnis der Gärungserscheinungen zu den ältesten wissenschaftlichen Eroberungen gehören. Es ist aber gerade das Gegenteil der Fall; denn die Fermentkunde ist ein ganz junger, wenn auch gewaltig wachsender Zweig der Wissenschaft.

Sieht man von älteren, jeder experimentellen Grundlage entbehrenden Anschauungen über Gärungserscheinungen ab, so hat man als erste wirkliche Theorie der Fermentwirkungen die LIEBIGsche Zersetzungstheorie anzusehen. Die damals bekannten Tatsachen zusammenfassend, gelangte LIEBIG (*A.* 153, 1, 137 [1870]) zu der Ansicht, daß die Gärungsvorgänge durch die chemische Zersetzung des als Ferment fungierenden Materials bedingt seien. Diese Zersetzung, die als eine Erschütterung der Moleküle aufgefaßt wird, werde von dem Ferment auf andere gärungsfähige Substrate übertragen. In Zersetzung begriffene Eiweißkörper sind imstande, die Fäulnis fortzuleiten; die Zersetzung der Hefe führt den Zerfall des anwesenden Zuckers in Kohlendioxyd und Alkohol herbei u. s. w. Von den Analogien, die LIEBIG zur Erläuterung seiner Ansicht heranzog, sei hier nur folgende erwähnt: Bekanntlich löst sich Silber leicht in Salpetersäure, während Platin darin unlöslich ist. Schmilzt man aber Silber mit Platin zusammen und behandelt die Legierung mit Salpetersäure, so erfolgt rückstandslose Auflösung beider Metalle. Es hat den Anschein, als ob das Silber, indem es selbst in Lösung geht, das Platin in den Kreis seiner Umwandlungen mitzieht. LIEBIG faßt also die Fermentwirkungen als chemische Prozesse auf. Die Fermente sind chemische Körper; ihre Wirkungen liegen innerhalb des Gebiets der chemischen Erscheinungen. Leider war nur der Kern der LIEBIGschen Theorie richtig, nicht aber seine Erklärungsweise des Mechanismus der Gärungsprozesse. Die Erfahrung lehrte, daß die Fermente keine Zersetzung bei der Ausübung ihrer Funktion erfahren, da eine geringe Fermentmenge die Umwandlung sehr großer Substratmengen bewirken kann, ohne daß das Ferment selbst zerstört wird. Bei der alkoholischen Gärung des

Zuckers findet nicht Zersetzung, sondern Gewichtszunahme der Hefe statt. Freilich konnte man aus diesen Tatsachen noch nicht den Schluß ziehen, daß Fermente etwas anderes als chemische Körper seien. Der LIEBIGschen Auffassung trat aber, durch seine klassischen Versuche gestützt, PASTEUR entgegen, und die von ihm geäußerte Theorie der Gärung, die anscheinend mit den Tatsachen in vollem Einklang stand, drängte die chemische Theorie in den Hintergrund.

Durch zahlreiche streng beweisende Versuche stellte PASTEUR (*Compt. rend. Acad. Sciences* **45**, 913; **47**, 224; **50**, 303, 849, 1083) fest, daß es lebende Zellen sind, die die alkoholische und milchsaure Gärung des Zuckers sowie andere Gärungsprozesse bewirken. Er überzeugte sich, daß ohne Mitwirkung lebender Organismen kein Gärungsprozeß zustande kommen kann, und zog daraus den allgemeinen Schluß, daß die Gärung das Resultat der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen ist. PASTEUR ging einen Schritt weiter und versuchte an dem Beispiel der Hefe die Beziehung zwischen Gärung und Lebenstätigkeit näher zu definieren. Die Hefe gehört bekanntlich zu den fakultativ anaëroben, auch bei Sauerstoffausschluß lebensfähigen Organismen. Da aber für jedes Lebewesen Sauerstoff unentbehrlich ist, so entzieht nach PASTEUR die Hefe den ihr erforderlichen Sauerstoff dem Zucker, wodurch letzterer schließlich in Alkohol und Kohlendioxyd zerfällt. Seine Ansicht formulierte PASTEUR in dem berühmt gewordenen Satz: „La fermentation est le résultat de la vie sans air", „Die Gärung ist das Resultat des Lebens ohne Sauerstoff."

Zur Zeit, als PASTEUR seine Gärungstheorie aufstellte, waren aber bereits Fermentprozesse bekannt, die durchaus nicht unter diese Auffassung gebracht werden konnten. Die Umwandlung des Amygdalins durch Emulsin, die der Eiweißstoffe durch Pepsin, die der Stärke durch Diastase, die des Rohrzuckers durch Invertin, welche man mit Recht als Fermentwirkungen ansah, standen in keiner direkten Beziehung zu der Lebenstätigkeit von Organismen, da die betreffenden Agenzien wasserlöslich sind und ihre Wirkungen auch außerhalb der lebenden Zelle ausüben. Man sah sich daher genötigt, einen prinzipiellen Unterschied zwischen diesen Fermentwirkungen und den durch lebende Zellen ausgelösten Gärungsprozessen anzunehmen. Man teilte die Fermente in lösliche „ungeformte", später als Enzyme (KÜHNE) bezeichnete und „geformte", lebende ein. Zwischen der monistischen Auffassung der Fermentwirkungen als chemischer, durch die Zersetzung der Fermente hervorgerufener Prozesse und der dualistischen, welche für die Wirkungen der ungeformten Fermente überhaupt keine, für die Wirkungen der geformten eine vitalistische Erklärung gab, entbrannte dann ein Kampf, der zum Sieg der letzteren Auffassung führte. Nicht wenig wurde der Sieg dadurch erleichtert, daß LIEBIG nie die von PASTEUR durch unbestreitbare Tatsachen festgestellte Bedeutung der lebenden Zellen für die Fermentprozesse anerkennen wollte. Die PASTEURsche Theorie herrschte in der Wissenschaft bis in die letzten Jahre, obgleich hervorragende Forscher, wie CLAUDE BERNARD, BERTHELOT, MORITZ TRAUBE, HOPPE-SEYLER, sich nicht entschließen konnten, der von PASTEUR gegebenen, rein vitalistischen Interpretation der Tatsachen beizupflichten. Sie neigten vielmehr zu der Ansicht, daß auch innerhalb der Zellen den Enzymen ähnliche Agenzien betätigt sind und die Gärungsprozesse auslösen. Aber alle Bemühungen, diese Ansicht experimentell zu begründen, blieben eine Zeitlang erfolglos. Es fehlt nicht an Hinweisen darauf, daß zwischen der Lebenstätigkeit der Zelle und ihrer Fähigkeit, Gärung zu bewirken, keine strenge Parallelität besteht. Auch die PASTEURsche Annahme, daß die alkoholische Gärung des Zuckers durch das „Leben ohne Sauerstoff" der Hefe verursacht sei, erwies sich als mit den Tatsachen unvereinbar, da Zucker durch Hefe auch bei reichlicher Sauerstoffzufuhr mehr oder weniger vergoren wird. Die neueste Deutung dieser Tatsache ist von MEYERHOF gegeben (vgl. Gärung).

MIQUEL (*Compt. rend. Acad. sciences* **111**, 397 [1890]) war der erste, der zeigte, daß man aus Mikroorganismen fermentartige Stoffe extrahieren könne, die die gleichen Wirkungen auszuüben vermögen wie die lebenden Organismen, die sog. löslichen Fermente. Aus den Harnstoffbakterien gewann er ein Ferment, das in Gegenwart von Wasser Harnstoff in Kohlendioxyd und Ammoniak spaltet. Später wurde von BUCHNER (*B.* **30**, 117, 1100, 2668 [1897]; **31**, 209, 508, 1084, 1090 [1898]; **32**, 127 [1899]) die zu einseitig formulierte PASTEURsche Theorie der Gärung auch für die Hefe korrigiert, indem er zeigen konnte, daß aus den Zellen der Hefe ein Preßsaft gewonnen werden konnte, welcher, ohne Mitwirkung lebender Zellen, die alkoholische Gärung hervorruft. Durch diese epochemachende Untersuchung wurde endgültig der Unterschied geschaffen zwischen Gärorganismen und den in ihnen enthaltenen Enzymen, was noch durch den neuerdings gelungenen Nachweis von Milchsäure- und Essiggärung durch abgetötete Zellen bestätigt wird. Jedoch bis auf den heutigen Tag wird vielerorts von Biochemikern der Fehler begangen, daß die sog. Gärungsprozesse, die der Physiologie der niederen Organismen oder der Atmungsphysiologie der höheren Wesen angehören und durch vital verkettete Umsetzungen entsprechend koordiniert sind, als einfache Fermentwirkungen anzusehen sind. Diese Enzyme sind ja durch die lebenden Zellen im Laufe der Entwickelung der Organe gebildet, an bestimmten Orten und einer bestimmten Funktion angepaßt. Diese Anpassung der Fermente geht so weit, daß z. B. auf genuine Proteine eingestellte Enzyme, je nach dem Organ, in dem sie wirksam sind, verschiedene Grade der Wasserstoffionenkonzentration, auch außerhalb des Organismus, zu ihrer optimalen Wirkung benötigen. Physiologisch gesprochen, kann gesagt werden, daß die verschiedenen Abarten eines Fermentes (Proteasen, Amylasen, Saccharasen) sich als organspezifisch verhalten. Es kann also keine monistische Anschauung über Fermentbildung und Fermentwirkung bestehen. Die Enzymwirkungen in vitro werden ausgelöst von Katalysatoren, die von den lebenden Zellen secerniert wurden, die aber in diesen Umständen eine streng begrenzte Arbeit leisten können. Die Gärungen (s. d.) andererseits sind verwickelte, im Zusammenwirken oder in der Aufeinanderfolge durch die lebende Zelle regulierbare biologische Prozesse. Eine dualistische Anschauung ist hier nicht nur geboten, sondern vonnöten: Die eigentlichen Gärungen, auch die Atmungsvorgänge, sind durch den Biologen zu verfolgen, indem er die Aufeinanderfolge der physiologischen Prozesse studiert oder deren Umkehrung nach den biologischen oder physikalisch-chemischen Bedingungen darstellt. Der Biochemiker richtet sein Augenmerk mehr auf die extrahierbaren oder auf die durch Tötung

gewonnenen fermentartigen Stoffe und untersucht die Teilprozesse, die diese nichtlebende Materie auszulösen vermag.

Somit kann eine wahre Theorie der Gärung nur durch das Zusammenarbeiten der Biochemiker und der Gärungsbiologen zustande kommen.

Hier kann nur von den eigentlichen Fermenten gesprochen werden. Die Gärungserscheinungen und die Gärungstechnik werden unter Gärung behandelt werden.

Die Analogie zwischen der Wirkung der Fermente und der der „Kontaktsubstanzen" wurde seit langem erkannt. BERZELIUS (Jahresber. Biol. **15**, 237, 240, 273 [1836]) vereinigte beide Wirkungsarten unter der Bezeichnung „Katalyse" (s. d.), die er dahin definierte, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen. Diese Auffassung gab aber für die experimentelle Bearbeitung des Problems keinen Anhaltspunkt, und so geschah es, daß bis in die letzten Jahre des vorigen Jahrhunderts kein wesentlicher Fortschritt auf diesem Gebiete erzielt wurde. Ein lebhafter Impuls für fleißige Forschung wurde erst von W. OSTWALD (Über Katalyse, Vortrag 1902), welcher zu einer den Prinzipien der Thermodynamik gerecht werdenden Definition der Katalyse gelangte, gegeben. Die Katalyse ist eine „Änderung der Geschwindigkeit einer von sich selbst verlaufenden Reaktion durch einen Stoff, der im Endprodukt der Reaktion nicht erscheint". Diese Fragestellung gestattete, für das Studium des Problems der Katalyse die modernen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden heranzuziehen. Als besonders erfolgreich für die Erkenntnis des Wesens der Fermentwirkungen erwiesen sich die schönen Arbeiten G. BREDIGS (Anorganische Fermente, Leipzig 1901) und seiner Schüler über „anorganische Fermente". BREDIG untersuchte die Katalyse des Hydroperoxyds durch kolloidale Metalle der Platingruppe, eine Katalyse, die in der Zersetzung des Hydroperoxyds durch das jetzt als Katalase bekannte Ferment ihr biologisches Analogon hat, und stellte fest, daß in ihrem Verhalten gegen sog. Fermentgifte Ferment und kolloidales Metall auffallende und weitgehende Analogien aufweisen. Später fand BREDIG (*Ztschr. physikal. Chem.* **70**, 34 [1909]) die gleichen Analogien zwischen kolloidalen Platinmetallen und dem sog. „SCHARDINGER-Enzym" (Perhydridase von BACH), welches die CANIZZAROsche Reaktion (gleichzeitige Reduktion und Oxydation der Aldehyde auf Kosten des Wassers) katalysiert. Chemischdynamische Untersuchungen ergaben ebenfalls, daß zwischen Fermenten und anorganischen Katalysatoren kein prinzipieller Unterschied besteht. Man ist nunmehr zu der Annahme völlig berechtigt, daß Fermente nichts anderes als durch die lebende Substanz erzeugte Katalysatoren sind.

Aus der Definition der Katalyse geht hervor, daß es Katalysatoren zweier Arten gibt: die einen wirken auf von sich selbst verlaufende Reaktionen beschleunigend, die anderen verzögernd ein. Man unterscheidet daher positive und negative Katalysatoren. Fermente gehören zu ersteren. Insofern aber die als „Antifermente" bezeichneten Agenzien katalytische Eigenschaften besitzen, produziert die lebende Substanz auch negative Katalysatoren. OPPENHEIMER versteht unter Antifermenten Stoffe, welche die Enzymwirkung hemmen.

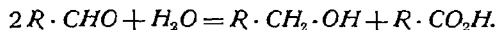
Da die Wirkung eines Katalysators sich nur auf eine sich von selbst vollziehende Reaktion äußern kann, so ist sie von BREDIG der eines Schmiermittels auf eine im Gange befindliche Maschine verglichen worden: hier wie da werden innere Widerstände überwunden. Nach dieser Auffassung führt also der Katalysator keine disponible Energie dem Reaktionssystem zu und leistet keine Arbeit. Ob sie aber den Tatsachen entspricht, bleibt noch zu beweisen. Bei der durch fein verteiltes Platin sowie durch Oxydationsfermente hervorgerufenen Oxydationskatalyse ist kaum zu bezweifeln, daß die betreffenden Katalysatoren dem Reaktionssystem verfügbare Energie (als Verwandtschaft zum freien Sauerstoff) erteilen. Immerhin ist die Energiemenge, die der Katalysator einem Reaktionssystem zuführt, stets sehr gering: sie vermag die Beschleunigung einer von selbst verlaufenden Reaktion ein-

zuleiten, sie reicht aber nicht aus, um ein im stabilen Zustande befindliches System in Gang zu setzen. Dementsprechend ist anzunehmen, daß Fermente keine Reaktionen veranlassen, die ohne ihre Mitwirkung qualitativ anders verlaufen oder überhaupt nicht auftreten könnten.

Aktivatoren nennt man Stoffe, die, an sich unwirksam, die fermentative Katalyse verstärken, so z. B. Natriumchlorid oder andere Chloride bei tierischer Amylase. Spezifisch wirkende Aktivatoren, ohne die das Ferment nicht auf ein bestimmtes Substrat wirkt und die nicht ersetzbar sind, heißen Co-Fermente oder auch Kinasen: Co-Ferment der Gärung, Enterokinase bei tryptischer Caseinspaltung, *HCN* bei Papain u. s. w. Paralysatoren sind Stoffe, welche die Fermentwirkung ganz oder teilweise hemmen.

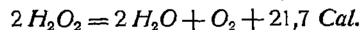
Durch Fermente wie durch anorganische Katalysatoren werden nicht nur einfache, sondern auch gekoppelte Reaktionen ausgelöst. In biologischer Hinsicht sind von größter Wichtigkeit die Reaktionen, welche unter Mitwirkung des Wassers katalytisch verlaufen. Bei den einfachen Reaktionen wird ein Körper unter Aufnahme der Elemente des Wassers in einfachere Stücke gespalten. Als Beispiel kann die Hydrolyse der Ester gelten: $R \cdot CO_2R_1 + H_2O = R \cdot CO_2H + R_1OH.$

Bei den gekoppelten, auf Kosten des Wassers sich abspielenden Oxydo-Reduktionsreaktionen wird durch die gleichzeitige Einwirkung eines oxydationsfähigen und eines reduktionsfähigen Körpers das Wassermolekül gespalten, wodurch auf einer Seite ein Oxydationsprodukt, auf der anderen ein Reduktionsprodukt entsteht. Als Beispiel sei die durch das SCHARDINGERsche Enzym (Perhydridase) katalysierte Reduktion der Nitrate durch Aldehyde auf Kosten des Wassers angeführt. Dasselbe Ferment leitet auch die CANIZZAROsche Reaktion ein, bei welcher auf Kosten des Wassers ein Aldehydmolekül zu Alkohol reduziert, ein anderes zu Säure oxydiert wird.



$$2R \cdot CHO + H_2O = R \cdot CH_2 \cdot OH + R \cdot CO_2H.$$

Die Fermente beschleunigen die Erreichung des Gleichgewichts der katalysierten Reaktionen, sie ändern aber nicht ihre Lage. Bei den umkehrbaren Reaktionen müssen daher die Fermente imstande sein, die Vorgänge nach beiden Richtungen zu beschleunigen, d. h. den Abbau der Substrate wie deren Synthese aus den Spaltstücken zu katalysieren. Für die synthetische Wirkung der Fermente ist die Lage des Gleichgewichts ausschlaggebend. Verläuft die katalysierte Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, so kann keine synthetische Fermentwirkung zustande kommen; z. B. bei der Zerlegung des Hydroperoxyds in Wasser und molekularen Sauerstoff durch die Katalase nach der Gleichung:



$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 21{,}7\ Cal.$$

ist die Katalyse der rechten Seite der Gleichung unmöglich, da die Bildung von $2H_2O_2$ aus $2H_2O$ und O_2 nur bei Temperaturen erfolgen kann, die weit oberhalb der Grenzen der Wirksamkeit der Katalase liegen. Dagegen bei Reaktionen mit geringer Wärmetönung, wie es bei den meisten hydrolytischen Spaltungsreaktionen der Fall ist, sind fermentative Synthesen aus den Spaltstücken festgestellt worden. Maltase, die Maltose in 2 *Mol.* Glucose spaltet, bewirkt in *konz.* Glucoselösung die Bildung von Disacchariden (Maltose). Von der Amygdalase der Hefe wird Prunasin (Mandelnitrilglucosid) bei Gegenwart von Glucose in Amygdalin (Bd. I, 455) zurückgebildet. Es gelingt (BOURQUELOT und seine Mitarbeiter) durch Emulsin bzw. durch die in diesem Sammelenzym enthaltenen β-Glucosidasen, verschiedene Disaccharide aufzubauen: Gentiobiose und Cellobiose aus Glucose sowie zwei Galaktobiosen aus Galaktose. Auch eine stattliche Anzahl von Alkylglucosiden wurden durch die langsame Einwirkung von Emulsin auf Alkohole und Glucose biosynthetisch aufgebaut. Desgleichen kann man eine Reihe natürlich vorkommender Glucoside, ausgehend von ihren entsprechenden Agluconen, zurückbilden: Salicin aus Saligenin und Glucose, Arbutin aus Hydrochinon und Glucose u. s. w. Esterasen spalten Äthylbutyrat

und Triolein und synthetisieren die Ester aus den betreffenden Spaltstücken. Synthetische Wirkungen sind auch bei den Glucoside und Eiweißstoffe spaltenden Fermenten beobachtet worden.

Fermente als Biokatalysatoren unterscheiden sich von den anorganischen Katalysatoren durch ihre Spezifität. Säuren katalysieren hydrolytische Reaktionen unabhängig sowohl von der Natur der Substrate wie von der Art der Bindungen, die durch die Hydrolyse gelöst werden: sie beschleunigen gleichviel die hydrolytische Spaltung der drei physiologisch wichtigen Körperklassen, der Kohlenhydrate, der Fette und der Proteinstoffe. Ganz anders verhalten sich Fermente. Ihre Wirkungen sind streng spezifisch, da Fermente, die die Umwandlungen der Kohlenhydrate beschleunigen, auf Proteinstoffe und Fette ohne jede Einwirkung sind u. s. w. Aber auch innerhalb der einzelnen Fermentgruppen kommen weitgehende und zum Teil auffallende Spezifitäten zum Vorschein. Die Umwandlung jedes Gliedes der Kohlenhydratreihe z. B. verlangt die Mitwirkung eines darauf eingestellten Ferments. Stärke wird nur durch Amylase, Maltose nur durch Maltase hydrolysiert u. s. w. Für jedes der isomeren Disaccharide — Saccharose, Maltose und Lactose — existiert ein spezifisch wirkendes Ferment. Besonders auffallend ist die Tatsache, daß rein sterische Verschiedenheiten genügen, um die betreffenden Substrate der Wirkung der Fermente zu entziehen. Sämtliche Derivate der l-Hexosen sowie anderer natürlich nicht vorkommender Saccharide werden nicht durch Fermente hydrolysiert. Maltase spaltet nur α-Glucoside; β-Glucosidase oder das im „Emulsin" vorkommende Teilferment Prunase nur β-Glucoside u. s. w. Es ist kaum zu bezweifeln, daß zwischen Ferment und Substrat eine spezifische Affinität bestehen muß, welche durch die Struktur beider Körper bedingt ist. Nach dem schönen, von E. FISCHER herrührenden Gleichnis müssen Ferment und Substrat wie Schlüssel und Schloß aufeinander eingepaßt sein, wenn die Fermentwirkung überhaupt zustande kommen soll.

Wichtig sind neue Befunde an eiweißspaltenden tierischen Fermenten, wonach einfache Peptide nur vom Erepsin (Peptidase), nicht aber von Trypsin, Peptone nur von Trypsin, nicht aber von Peptidasen gespalten werden. Zur Spaltung höhermolekularer Proteine (Casein, Gelatine) wird das Trypsin erst durch Hinzutreten der Enterokinase befähigt. Ähnliche, in den Einzelheiten aber abweichende Verhältnisse findet man bei Papain und bei den Hefeproteasen. Für die Spaltbarkeit ist die Struktur (z. B. Stellung der Spaltungsstelle zur freien CO_2H-Gruppe) wesentlich.

An diese Erörterungen knüpft sich die Frage nach dem Mechanismus der Fermentwirkungen. Existiert eine spezifische Affinität zwischen Ferment und Substrat, so kann es nur bedeuten, daß Ferment und Substrat sich miteinander verbinden. Dementsprechend herrscht jetzt wohl allgemein die Ansicht, daß das erste Stadium der Fermentwirkung auf einer Addition von Ferment und Substrat beruht. Das entstandene Additionsprodukt setzt sich dann unter Bildung der betreffenden Spaltstücke viel schneller als das Substrat allein um. Die Annahme von Zwischenreaktionen als Grundlage der Fermentwirkungen steht auch mit der Kinetik der bisher näher untersuchten Fermentreaktionen in Einklang.

Charakteristisch für katalytisch verlaufende Reaktionen, also auch für Fermentreaktionen, ist, daß eine minimale Katalysatormenge die Umwandlung einer enormen Substratmenge bewirken kann. 1 *Gew.-Tl.* sicher noch nicht als chemisch rein zu bezeichnender Saccharase invertiert 200 000 *Gew.-Tl.* Rohrzucker, Lab koaguliert das 30millionenfache seines Gewichtes an Casein u. s. w. Das Fehlen einer stöchiometrisch-äquivalenten Beziehung der angewendeten Fermentmenge zu der umgewandelten Substratmenge ist dadurch bedingt, daß das Ferment aus dem Zwischenprodukt stets regeneriert wird, und theoretisch sollte eine gegebene Fermentmenge die Umwandlung unbegrenzter Substratmengen herbeiführen. Dies ist aber ein Idealfall. Häufig kommt die Fermentreaktion zum Stillstand, ehe die ganze Substratmenge umgewandelt worden ist. Die Ursache dieser Erscheinung liegt

entweder in der Veränderung des Ferments unter dem Einfluß der entstandenen Reaktionsprodukte oder in seiner unvollständigen Regenerierung aus dem Zwischenprodukt. Bei den katalytisch verlaufenden, biologischen Oxydationsreaktionen werden nach BACH die Katalysatoren — die Oxydasen — stets verbraucht, weil sie im Laufe der Sauerstoffübertragung mehr oder weniger schnell in beständige, zur Aufnahme des freien Sauerstoffs unfähige Oxyde verwandelt werden.

Natur und Eigenschaften der Fermente.

Über die chemische Natur der Fermente weiß man nichts Bestimmtes, da bis jetzt noch kein einziges Ferment in chemisch reinem Zustande dargestellt worden ist. Die älteren Forscher hielten Fermente für Eiweißstoffe. Die reinsten von WILLSTÄTTER neuerdings erhaltenen Präparate (Peroxydase, Lipase, Saccharase, Amylase) waren frei von Eiweiß und Kohlenhydrat. Während WILLSTÄTTER über diesen negativen Befund hinaus keine chemische Gruppendefinition gibt, findet EULER im Molekül der Saccharase, welche saure Eigenschaften (Salzbildung) zeigt, eine Carbonylgruppe sowie eine basische Gruppe. Nach WILLSTÄTTER besteht das Molekül der Enzyme aus einem kolloiden Träger und einer rein chemisch wirkenden aktiven Gruppe. Die Natur der Träger ist veränderlich, so daß die enzymatisch wirksame Gruppe den kolloiden Träger zu wechseln vermag, was z. B. bei Reinigungsoperationen eintritt. Eine völlige Loslösung des Enzyms vom kolloiden Träger, deren Möglichkeit z. B. von FODOR bestritten wird, ist noch nicht geglückt.

Fermente sind lyophile Kolloide, d. h. Substanzen mit kompliziert zusammengesetztem Molekül, die zum Lösungsmittel eine gewisse Verwandtschaft zeigen. Diese Eigenschaften sind möglicherweise nur durch Begleitstoffe bedingt. Die meisten Fermente sind wasserlöslich, bilden aber im Gegensatz zu den wasserlöslichen Krystalloiden nicht echte, sondern nur scheinbare Lösungen. Der osmotische Druck der Fermentlösungen wie anderer Kolloidlösungen ist sehr gering, und dementsprechend ist auch ihre Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein. Wegen des geringen osmotischen Druckes ihrer Lösungen sind Fermente schwer oder gar nicht dialysierbar. Sie dialysieren nicht, wenn die Größe ihrer Kolloidteilchen die der Membranporen übertrifft. Darauf beruht auch das Prinzip der Ultrafiltration, die bei der Reinigung der Fermente gute Dienste zu leisten beginnt. Die wichtigste Eigenschaft, welche die kolloide Beschaffenheit den Fermenten verleiht, ist ihre Fähigkeit, in Lösung befindliche Stoffe an den Kolloidteilchen zu adsorbieren. Sie vermögen sich durch Adsorption von Anionen negativ, durch Adsorption von Kationen positiv gegen das Lösungsmittel zu laden. Das gilt jedoch nicht für die Fermente selbst, sondern nur für ihre Aggregate mit den Begleitstoffen. Mit Änderung der Begleitstoffe, z. B. bei zunehmender Reinheit der Fermente, können sich Ladung und Adsorptionsverhalten ändern, ja sogar umkehren. Manche Fermente (z. B. Pankreasamylase) verlieren mit zunehmender Reinheit die Adsorbierbarkeit. Man nimmt an, daß die obenerwähnte Fähigkeit der Fermente, mit den betreffenden Substraten Zwischenprodukte zu bilden, durch die Adsorption erleichtert wird. Dieselben Oberflächenkräfte, die zwischen Kolloidteilchen einerseits und Lösungsmittel und Gelöstem andererseits sich geltend machen und die Adsorption bedingen, kommen auch zwischen Fermentlösungen und festen Grenzflächen zur Wirkung. Dadurch erklärt sich die schon längst bekannte Fähigkeit der Fermente, sich an feste Körper verschiedener Art zu binden. Erzeugt man in einer Fermentlösung einen Niederschlag (z. B. durch aufeinanderfolgenden Zusatz von Calciumchlorid- und Natriumphosphatlösungen), so wird das Ferment durch den Niederschlag mitgerissen. Eine ähnliche Adsorption findet auch beim Schütteln der Fermentlösungen mit festen Stoffen (Kohle, Kaolin, Tonerdehydrat, Fibrin) statt (s. auch unten bei Darstellung der Fermente). Die bei einigen Fermenten

beobachtete Inaktivierung ihrer Lösungen durch längeres Schütteln ist zum Teil auf eine derartige Adsorption der Fermente an die Wände der Gefäße zurückzuführen. Das Verhalten der Fermente gegen elektrisch verschieden geladene Adsorbenzien läßt der Voraussetzung Raum, daß sie amphotere Elektrolyte sind.

Wie andere Kolloide sind Fermente durch wasserlösliche organische Solvenzien (Alkohol, Aceton) aus ihren Lösungen fällbar. In verdünntem Alkohol und Glycerin sind sie zum Teil löslich. Sie werden auch durch Neutralsalze bei hoher Konzentration und durch Schwermetallsalze ausgefällt. Anderen Kolloiden gegenüber weisen Fermente gewisse Spezifitäten auf. Es gilt als Regel, daß Fermentlösungen durch gleichsinnig geladene Kolloide nicht beeinflußt, durch entgegengesetzt geladene gefällt werden. Natürlich spielen bei der Ausfällung die Mengenverhältnisse zwischen Ferment und fremdem Kolloid eine wichtige Rolle, da der Niederschlag im Überschuß jeder der beiden Komponenten löslich ist.

Charakteristisch für Fermente ist, daß sie thermolabil sind und schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zerstört werden. Sämtliche Fermente werden beim Kochen ihrer wässerigen Lösung inaktiviert; für viele Fermente erfolgt die Inaktivierung schon bei 60—70°. Diese Hitzeempfindlichkeit ist z. Z. fast das einzige Kriterium, welches für die Feststellung der Fermentwirkungen ausschlaggebend ist. Über die Ursache der Inaktivierung der Fermente durch Hitze weiß man nichts Sicheres. Allem Anschein nach wird durch Koagulation der kolloidalen Fermentlösungen bei der Erhitzung die Oberflächenentwicklung der Kolloidteilchen stark herabgesetzt, wodurch die Wirkung der Oberflächenkräfte aufgehoben wird. Die Hitzeempfindlichkeit der Fermente äußert sich nur in wässerigen Lösungen. In trockenem Zustande vertragen Fermente öfters höhere Temperaturen (120—150°) ohne weitgehende Schädigung.

Für die Kenntnis der Fermentwirkungen ist die Beeinflussung der Fermente durch chemische Agenzien von großer Wichtigkeit. Man hat hier die direkte Wirkung der Agenzien auf Fermente von der durch die Agenzien hervorgerufenen Änderung der Reaktionsverhältnisse zu unterscheiden. Die direkte Wirkung findet nur in der Schädigung oder vollen Zerstörung der Fermente ihren Ausdruck. Die Liste der Substanzen, die auf Fermente in dieser Weise einwirken, ist ziemlich lang. Sie umfaßt Säuren, Alkalien, Schwermetallsalze (insbesondere Quecksilberchlorid), Cyanwasserstoff, Hydroxylamin, eine Reihe organischer Stoffe, wie Formaldehyd, Phenol, Thymol u. s. w. Es zeigen sich indessen hier sehr große Verschiedenheiten. So ist z. B. Pepsin in 0,3%iger Salzsäurelösung wirksam, während die meisten Fermente bei dieser Säurekonzentration rasch und unwiederkehrlich zugrunde gehen. Gerade wegen dieser Verschiedenheiten gibt das Verhalten gegen chemische Agenzien keinerlei Aufschlüsse über die chemische Natur der Fermente. Bei der indirekten Beeinflussung der Fermentwirkungen kommt hauptsächlich die durch chemische Agenzien bewirkte Veränderung der Reaktion des Mediums in Betracht. Die Art und Weise der Beeinflussung ist abhängig von der Natur des Ferments und von dem Sinn, in welchem die Reaktion des Mediums verändert wird. Auch hier treten zwischen den einzelnen Fermenten große Unterschiede auf. Die Wirkung der Fermente ist nur zwischen bestimmten Grenzen der aktuellen Acidität (der sog. Wasserstoffionenkonzentration $= p_H$) möglich. Die jeweiligen, wirklich aktiven $H^{\cdot}$ bzw. OH'-Konzentrationen werden nach dem Vorschlag von Sörensen durch den sog. p_H-Index angegeben, wobei die beigefügte Zahl den negativen Exponenten von 10 bedeutet. Die titrierbare Acidität bzw. Alkalinität spielt hier eine ganz untergeordnete Rolle, da die Ionisierung in Fermentgemischen und in Gärungssubstraten durch sog. Pufferwirkungen organischer Stoffe oder gewisser anorganischer Salze mehr oder weniger gehemmt wird, so daß ein Überschuß von Säure bzw. Alkali die wirkliche Ionenkonzentration in solchen Gemischen nicht proportional erhöht.

Die SÖRENSENsche Skala p_H 1—14 bedeutet, von 1—14 eine steigende Alkalinität, von 14—1 eine steigende Acidität; 7 entspricht der Ionenkonzentration des reinen Wassers, wobei die *H*- und *OH*-Ionen im Gleichgewicht stehen. Von diesem Neutralitätpunkt p_H 7 steigt die Acidität nach der linken Seite, die Alkalinität nach der rechten.

Die Spezifität der einzelnen Fermente tritt hierbei ganz besonders hervor. Die optimale Wasserstoffionenkonzentration, deren Wert in manchen Fällen auch noch von der Natur des Substrates und vom Reinheitsgrad des Enzyms beeinflußt wird, ist z. B. für folgende Fermente genau bestimmt worden: Pepsin (Magen) p_H 1,4—1,5; Malzamylase p_H 4,9; Kartoffelamylase p_H 6—7; Speichelamylase p_H 6,7; Pankreasamylase p_H 6,8; Hefesaccharase p_H 4,2—5; Darmsaccharase p_H 6—8; Hefeproteinase (Gelatinespaltung) p_H 5,0; Katalase p_H 7; Labenzym p_H 6—6,4; Tyrosinase p_H 6,5; Darmpolypeptidase etwa p_H 7,0; Darmdipeptidase p_H 8,0; Darmlipase p_H 8,5; Ricinuslipase p_H 5; Hefegärung p_H 4,5—6,5.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche für die Kinetik der katalytischen Reaktionen charakteristisch sind, konnten auch bei einigen Fermentwirkungen mit voller Sicherheit festgestellt werden. Für monomolekular verlaufende katalytische Reaktionen, zu denen auch viele Fermentreaktionen zweifellos gehören, ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Bei konstanter Katalysatormenge ist die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Konzentration des sich umsetzenden Substrats proportional und 2. bei konstanter Substratkonzentration ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysatormenge proportional. Die bei der Untersuchung der Fermentwirkungen häufig beobachteten Abweichungen von diesen Gesetzmäßigkeiten erklären sich hauptsächlich dadurch, daß das Ferment unter dem Einfluß der Reaktionsprodukte außer Tätigkeit gesetzt wird, sei es, daß es völlig zerstört wird oder daß es aus irgend einem Zwischenprodukt sich nicht oder nicht schnell genug regeneriert. Kinetische Messungen, die sich auf die Anfangsgeschwindigkeiten beschränken und unter Einhaltung bestimmter äußerer Bedingungen vorgenommen werden, erlauben quantitative Bestimmungen der Enzyme, deren Mengen in Enzymeinheiten, deren Konzentrationen als Enzymwerte (= Anzahl Enzymeinheiten pro Einheit der Substanzmenge) angegeben werden.

Vorkommen und Darstellung der Fermente.

Fermente werden nur durch die lebende Substanz erzeugt. Ihre Tätigkeit ist für den Lebensprozeß unentbehrlich, von ihm aber unabhängig; die Wirksamkeit der Fermente erlischt nicht mit dem Leben des organisierten Wesens. Schon bei den niedrigsten Organismen, den Bakterien, kommen die meisten Fermente vor. Die Verbreitung der Fermente schwankt mit der Lebensart der Organismen und steht mit den Bedürfnissen der letzteren in engem Zusammenhang. In bezug auf die Natur der vorkommenden Fermente besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen höheren und niederen Organismen. Es gibt Fermente, die sich von den anatomischen Elementen des Organismus leicht trennen lassen, und solche, die an sie mehr oder weniger fest gebunden sind. Wesensunterschiede (im Sinne der früher üblichen, heute aufgegebenen Bezeichnung Endo- und Exoenzyme) liegen aber auch hier nicht vor. Erstere sind aus dem zerkleinerten Material mit Wasser extrahierbar, letztere gehen nur dann in Lösung, wenn die anatomischen Elemente durch mechanische Agenzien (hohen Druck) oder durch chemische (Autolyse, organische Solvenzien) gründlich zerstört worden sind. Einige Fermente haben sich bis jetzt als nicht isolierbar erwiesen, sei es, daß sie in Wasser unlöslich sind oder daß die erwähnten Eingriffe nicht genügen, um sie von der Körpersubstanz loszureißen.

Diese Verhältnisse sind für die Darstellung der Fermente in haltbarer Form maßgebend. Bei den Fermenten, welche von den Organismen leicht trennbar sind, genügt es meist, das fein zerkleinerte Material mit Wasser oder Glycerinlösungen stehen zu lassen, um nach einiger Zeit wirksame Extrakte zu erhalten. Außer den löslichen Fermenten gehen natürlich in die Extrakte sämtliche in den Materialien vorhandenen löslichen Substanzen über. Die Extrakte werden von Unlöslichem abfiltriert und behufs Darstellung der Fermente in fester Form nach einer der folgenden Methoden verarbeitet. Häufig fällt man die filtrierten Extrakte

mit starkem Alkohol, wobei die Fermente zusammen mit den in Alkohol unlöslichen Kolloiden und Krystalloiden der Extrakte gefällt werden. Die Niederschläge werden mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet, wodurch ein erheblicher Anteil der anwesenden Kolloide in eine in Wasser unlösliche Form übergeht. Der trockene Niederschlag wird mit Wasser extrahiert, von Unlöslichem abfiltriert, und das Filtrat wird wiederum mit Alkohol gefällt. Durch Wiederholung dieser Operationen gelangt man bei der Mehrzahl der Fermente zu ziemlich aktiven Präparaten; eine weitgehende Reinigung der Fermente kann man aber hierbei nicht erzielen, da man bald ein Gemenge von Stoffen bekommt, die vom Wasser gleich leicht, vom Alkohol gleich schwer aufgenommen werden. Eine weitere Reinigung der Präparate kann nur durch Abscheidung der Nichtkolloide herbeigeführt werden, wozu bis vor kurzem die Dialyse das geeignetste Mittel war. Die durch Dialyse gereinigten Fermentlösungen werden nochmals mit Alkohol ausgefällt, wobei natürlich sehr große Verluste nicht zu vermeiden sind. Manchmal werden die ursprünglichen, klar filtrierten Extrakte zunächst dialysiert und dann mit Alkohol behandelt. In den letzten Jahren hat man zur Entfernung der Nichtkolloide das Ultrafilter mit gutem Erfolg angewendet. Die Ultrafilter werden aus mit Kollodium durchtränktem Papier oder Tuch (auch aus Cellophan) hergestellt.

Eine andere Methode zur Verarbeitung der fermenthaltigen Extrakte beruht auf der Fällbarkeit der Kolloide durch *konz.* Elektrolytlösungen. Am meisten wendet man Ammoniumsulfat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat an. Die ausgesalzenen Kolloide werden in Wasser gelöst, durch Dialyse von den Krystalloiden befreit und mit Alkohol wieder ausgeschieden. Eine Kombination beider Fällungsmethoden ist für die fraktionierte Fällung von Fermentlösungen benutzt worden. Die Fermentlösungen werden mit 2—5% Magnesiumsulfat versetzt, wodurch ihre Fällbarkeit durch Alkohol beträchtlich gesteigert wird. Schon auf Zusatz von $^1/_2$ *Vol.* starkem Alkohol zu einer magnesiumsulfathaltigen Fermentlösung erhält man einen leicht abzufiltrierenden Niederschlag. Die Methode gestattet, in kürzester Zeit aus einer Fermentlösung eine beliebige Anzahl fester Fraktionen darzustellen. Letztere werden durch Dialyse oder durch Ultrafiltration wieder gereinigt.

Die seit langem angewandte Reinigungsmethode der Fermente durch geeignete Adsorbenzien ist in letzter Zeit durch die Untersuchungen von WILLSTÄTTER u. a. erweitert worden. Wie oben gesagt, spielt dabei hauptsächlich die Natur des Adsorbens (Aluminiumhydroxyd mit positiver Ladung, Kaolin mit negativer) eine Rolle. Entweder wird das Ferment selbst gefällt, und gewisse Begleitstoffe bleiben in der Lösung, oder unter anderen Bedingungen bleibt das Ferment in Lösung, und die Begleitstoffe werden adsorbiert. Rohes, durch Autolyse gewonnenes Invertin zeigt sauren Charakter und kann somit durch Aluminiumhydroxyd gefällt werden, nicht aber mit Kaolin. Hochgereinigtes Invertin ist aber ausgesprochen amphoter und kann in diesem Zustande quantitativ auch von Kaolin adsorbiert werden. Vom Adsorbens kann man durch die sog. Elution das Ferment befreien, wobei unter gewissen Umständen Begleitstoffe dem Adsorbens weiter anhaften mögen. In dem Falle der Invertinreinigung wurde die Saccharase durch Elution mittels Saccharose oder durch Elution mit verdünnter Sodalösung oder besser Diammonphosphatlösung gewonnen.

Durch abwechselnde Anwendung von Adsorption und Elution und die Verwendung geeigneter Adsorbenzien gelang es WILLSTÄTTER nicht nur Enzympräparate von außerordentlich hohem Reinheitsgrad zu erhalten, sondern auch Enzymgemische (z. B. Lipase, Tryptase und Amylase des Pankreas) so zu zerlegen, daß die einzelnen Enzyme in enzymatisch einheitlicher Form vorlagen. Auf ähnliche Weise konnten auch sehr nahe verwandte Enzyme (Proteinase, Polypeptidase und Dipeptidase) getrennt werden (WALDSCHMIDT-LEITZ; GRASSMANN). Analytisch reine Enzympräparate konnten bisher nicht gewonnen werden.

Das p_H, das für die optimale Aktivität eines Fermentes maßgebend ist, ist öfters verschieden von demjenigen, das bei der Bereitung oder bei der Reinigung am besten zum Ziele führt. Es wirkt z. B. ein p_H von 3—4 zerstörend auf die Dextrinogenamylase, wogegen dasselbe p_H die Saccharogenamylase nicht erheblich schädigt, während die Optimalwirkung für beide sich bei einem p_H von 5,5 zeigt (OHLSSON, 1926).

Bei Fermenten, die nicht leicht von den Geweben trennbar sind, ist es zunächst erforderlich, die anatomischen Elemente zu zerstören. Diese Zerstörung wird durch mechanische Mittel erzielt — Zerreiben mit Glaspulver oder Sand, Zerreiben in gefrorenem Zustande — oder chemische — Autolyse, Behandeln der Gewebe mit Chloroform, Aceton, Salzen und anderen die Semipermeabilität des Protoplasmaschlauchs aufhebenden Substanzen. Durch die zugesetzten Narkotica wird die vitale Zelltätigkeit aufgehoben und den Zellfermenten die Möglichkeit geboten, sich von den Protoplasmakolloiden loszulösen. Auch wird dadurch eine autonome Zellverflüssigung möglich, so daß die Wasserextraktion leichter vor sich geht. Das in dieser Weise vorbereitete Material wird mit Wasser extrahiert, und die Extrakte werden weiter in der oben angegebenen Weise verarbeitet. Bei Fermenten, die unter keinen Bedingungen aus den Organismen herauszubekommen sind, ist man auf die Demonstrierung der betreffenden Fermentwirkungen mit der ganzen Körpersubstanz angewiesen. Beim Behandeln der Objekte mit Aceton, Alkohol-Äther-Gemischen u. s. w., durch die sämtliche lebenden Zellen getötet werden, und nachträgliches Trocknen erhält man Dauerpräparate, welche die gleichen Fermentwirkungen wie die lebenden Organismen ausüben. Das Verfahren ist von BUCHNER (l. c.) bei Hefen, Essigbakterien und Milchsäurebakterien mit bestem Erfolge benutzt worden.

Bezüglich Herstellung technischer Fermentpräparate sei auf die einzelnen Fermente (s. unter Technische Verwendung, S. 167) verwiesen.

Klassifikation der Fermente.

Die Fermente sind spezifisch wirkende Biokatalysatoren, welche die dem Stoffumsatz zugrunde liegenden Reaktionen beschleunigen. Der Zweck des Stoffumsatzes ist die Erzeugung der für den Lebensprozeß erforderlichen Betriebskraft durch Umwandlung der in den Nährstoffen enthaltenen potentiellen Energie in kinetische, eine Umwandlung, die nur durch den chemischen Abbau der Nährstoffe erzielt werden kann. Die Spezifität der Fermente findet in erster Linie ihren Ausdruck darin, daß jeder der 3 Nährstoffgruppen — den Fetten, den Kohlenhydraten und den Proteinen — eine besondere, streng abgegrenzte Fermentgruppe entspricht. Daraus ergibt sich die natürliche Einteilung der hydrolysierenden Fermente in 3 Hauptgruppen:

1. Fermente, die die Umwandlung der Fettstoffe beschleunigen: Esterasen oder Lipasen.
2. Fermente, die die Umwandlung der Kohlenhydrate beschleunigen: Carbohydrasen.
3. Fermente, die die Umwandlung der Proteinstoffe beschleunigen: Proteasen.

Sämtliche Fermente der drei ersten Gruppen bewirken — durch aufeinanderfolgende Eingriffe verschiedener Fermentarten innerhalb jeder Gruppe — den stufenweisen hydrolytischen Abbau der Nährstoffe zu relativ einfachen Bausteinen, die hydrolytisch nicht mehr spaltbar sind. Die Erfahrung lehrt, daß die hydrolytischen Spaltungen der Nährstoffe in bezug auf die Erzeugung von Betriebskraft ziemlich wenig leisten. So liefert z. B. der Abbau der Saccharose zu Alkohol und Kohlensäure durch die aufeinanderfolgende Einwirkung der Invertase und der Zymase +51,3 *Cal.*, also nur etwa 3,8% der totalen Verbrennungswärme des Rohrzuckers (1334,5 *Cal.*). Um die in den Hydrolyseprodukten enthaltene latente Energie für den Lebensprozeß verfügbar zu machen, ist die Mitwirkung des freien oder des gebundenen Sauerstoffs unbedingt erforderlich. Hier kommen die eigentlichen Stoff-

wechselfermente zur Wirkung: Fermente, die die Oxydation der einfachsten Bausteine der Nährstoffe durch den freien oder gebundenen Sauerstoff beschleunigen:

4. Gruppe: Atmungsfermente[1].

Im nachstehenden sollen die wichtigsten Fermente jeder Gruppe angeführt und kurz besprochen werden.

I. Gruppe: *Esterasen* (*Lipasen*).

Die Fermente dieser Gruppe bewirken die Hydrolyse der Ester, also die Umwandlung des Atomkomplexes $R \cdot CO \cdot OR'$ in $R \cdot CO_2H$ und $HO \cdot R'$. Außer den natürlich vorkommenden Fetten werden durch die Wirkung der Esterasen einfache Ester, Phosphorsäureester, Phenolester (Guajacolcarbonat) und Phenoläther (Guajacol) gespalten. Ob das fettspaltende Ferment (Lipase) von den eigentlichen Esterasen verschieden ist und ob es überhaupt in dieser Gruppe spezifisch wirkende Fermentarten gibt, ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt worden. Die Esterasen aus frischen Drüsen sind in Wasser und glycerinhaltigem Wasser kaum löslich und werden in Form von Gewebeemulsionen benutzt. Sie werden heute aus trockenen Tierdrüsen durch Extrahieren mit 80—87%igem Glycerin gewonnen. Die Rohextrakte werden durch geeignete Adsorptions- und Elutionsmethoden gereinigt. Von technischer Bedeutung ist die Pflanzenlipase, insbesondere die in den Ricinussamen enthaltene Lipase, welche jetzt im großen für die technische Verseifung der Fette angewendet wird (s. Fettsäuren, Bd. V). Je nach dem Organ oder dem Organismus, zeigen die entsprechenden Lipasen erhebliche Unterschiede im optimalen p_H 5—8,8.

II. Gruppe: *Carbohydrasen.*

Die Wirkung der Carbohydrasen, welche den stufenweisen Abbau der Kohlenhydrate herbeiführt, spielt die Hauptrolle in den Gärungsgewerben, da letztere gerade auf dem biologischen Abbau dieser Körperklasse beruhen. Ordnet man die Carbohydrasen nach der Molekülgröße der Kohlenhydrate, auf die sie einwirken, so erhält man folgende, wohl definierte Untergruppen:

A. Polyasen.

Echte Cellulasen, d. h. solche, die die genuine Cellulose lösen, sind nicht näher bekannt, scheinen aber bei holzzerstörenden Bakterien und Pilzen vorzukommen (Merulius lacrymans). Hemicellulase verflüssigt die als Reservestoffe auftretenden „Hemicellulosen", kommt in den Keimlingen der Gerste, der Bohnen vor und ist auch im Tierreich (Gartenschnecke) aufgefunden worden. Lichenin und verwandte Stoffe, wie Viscose und umgefällte Cellulose, werden ebenfalls von der „Hemicellulase" in Cellobiose verzuckert. Die Natur dieser Enzyme ist ebensowenig aufgeklärt wie die Natur der Hemicellulosen.

Amylase (die gewöhnliche Diastase, s. auch Bd. **III**, 653) verflüssigt Stärkekleister und bildet aus Stärke neben überwiegend Maltose auch sog. Dextrine, was z. B. bei der Bereitung des Bieres (Bd. **II**, 328) und bei sonstiger technischer Verwendung (s. d.) der Amylase von Wichtigkeit ist.

B. Hexosidasen.

Hierunter versteht man nach EULER die Enzyme, die auf solche Substanzen wirken, die Hexose in irgend einer glucosidischen, d. h. Ätherbindung, enthalten. Eigentliche Trisaccharasen gibt es nicht. Raffinose wird durch Hefeinvertin (Fructosidase) in Fructose und Melibiose, durch Mandelemulsin (Galaktoraffinase) in Galaktose und Rohrzucker verwandelt. Ähnliches ist auch bei Gentianose und Stachyose beobachtet worden. Dies zeigt, daß derselbe Körper von zwei ver-

[1] Soweit bei Atmung und Gärung (s. d.) im Gegensatz zu den Hydrolysen $C-C$-Bindungen gelöst werden, haben NEUBERG und OPPENHEIMER (*Biochem. Ztschr.* **166**, 450 [1925]) für diese Fermente den Namen Desmolasen (δεσμός = Band, λύειν = lösen) vorgeschlagen.

schiedenen Enzymen angegriffen werden kann, u. zw. in verschiedener Weise. Melibiose wird dann durch die Melibiase der Unterhefe in Galaktose und Glucose gespalten.

Disaccharasen (Glucosidasen).

Maltase spaltet Maltose in je 2 *Mol.* Glucose. Sie läßt sich aus gewaschener und scharf getrockneter oder mit Aceton behandelter Hefe mit Wasser ausziehen und geht bei der Fällung ihrer Lösung mit Alkohol zugrunde. Saccharase invertiert Rohrzucker zu 1 *Mol.* Glucose und 1 *Mol.* Fructose. Gegenüber der älteren Anschauung, daß der Vergärung des Rohrzuckers u. s. w. durch Hefe seine Spaltung durch die vorhandene Saccharase vorausgeht, hat WILLSTÄTTER gezeigt, daß Maltose, Saccharose und Lactose ohne vorherige Hydrolyse direkt vergoren werden. Lactase spaltet Milchzucker in d-Glucose und d-Galaktose. Sie kommt in Kefirpilzen (Saccharomyces Kefir) und anderen Milchpilzen vor, welche die alkoholische Gärung der in der Milch anwesenden Lactose bewirken, und findet sich auch im Darm junger Tiere. Trehalase, Melibiase, Amygdalase, Cellobiase und Gentiobiase sind andere, weniger bekannte Disaccharasen. Die eigentlichen Glucosidasen, die auf die sog. Glucoside und auch auf die Di- und Trisaccharide hydrolytisch wirken, lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen, die α-Glucosidasen und die β-Glucosidasen. Diese Einteilung beruht auf der Erkenntnis, daß von der d-Glucose zwei Stereoisomere bekannt sind (Mutarotation der Glucose), die α- und β-d-Glucose. Aus diesen isomeren d-Glucosen hat s. Z. E. FISCHER die entsprechenden Methylderivate hergestellt, das α-Methylglucosid und das β-Methylglucosid. Als Typus einer α-Glucosidase wird Maltase angesehen, welches auch das synthetische α-Methylglucosid sowie alle anderen künstlichen α-Alkylglucoside spaltet. Andererseits wird das β-Methylglucosid von der Maltase nicht angegriffen, sondern von dem „Emulsin“, in dem eine β-Glucosidase enthalten ist (Prunase = β-Phenolglucosidase). Diese β-Glucosidase wirkt auf β-Methylglucosid sowie auf viele der sog. natürlichen Glucoside: Prunasin, Prulaurasin, Sambunigrin, Salicin, Helicin, Arbutin u. s. w. Es werden aber nicht alle β-Glucoside von dem „Emulsin“ gespalten, so z. B. Cellobiose, Gentiobiose (= Amygdalose) u. s. w., Disaccharide, die durch entsprechende spezifische β-Glucosidasen hydrolysiert werden.

Über die Spaltung der natürlichen Glucoside sei folgendes bemerkt:

Das längst bekannte Emulsin, welches die Spaltung des Amygdalins in 2 *Mol.* Glucose, Benzaldehyd und Blausäure bewirkt, ist neuerdings als ein Gemenge von 3 Fermenten erkannt worden: Amygdalase spaltet Amygdalin in d(—)-Mandelnitrilglucosid (auch Prunasin genannt) und β-Glucose. Prunase, eine β-Glucosidase (= β-Phenolglucosidase), spaltet nun Prunasin in Glucose und d(+)-Benzaldehydcyanhydrin, welches letztere durch einen nicht näher untersuchten Katalysator in Blausäure und Benzaldehyd zerlegt wird. Das Disaccharid Amygdalose ist identisch mit Gentiobiose. Prunasin findet sich in den Blättern von Prunus Laurocerasus als d,l(—)-Mandelnitrilglucosid. Sambunigrin (= l(—)-Mandelnitrilglucosid) ist in Sambucusarten enthalten, wird auch von demselben Ferment gespalten. Durch die β-Glucosidase werden gespalten: Arbutin in 1 *Mol.* Glucose und Hydrochinon, Salicin in 1 *Mol.* Glucose und Saligenin. Gaultherase spaltet das Glucosid des Salicylsäuremethylesters. Linase spaltet das Glucosid des unreifen Leinsamens in Zucker, Blausäure und Aceton. Myrosinase ist ein nur in wenigen höheren Pflanzen vorkommendes Ferment, welches das Glucosid des schwarzen Senfsamens in Glucose, saures schwefelsaures Kalium und Allylsenföl spaltet.

Von großer Bedeutung sind auch die zahlreichen Synthesen von Alkoholglucosiden, Cellobiose, Gentiobose, die namentlich BOURQUELOT mit Hilfe von Mandelemulsin u. s. w. durchgeführt hat.

Mit den Glucosidasen verwandt sind die Nucleosidasen, welche die bei dem Abbau der Nucleoproteide entstehenden, glucosidähnlichen Verbindungen von Kohlenhydraten mit Purinbasen spalten.

III. Gruppe: *Proteasen.*

In ähnlicher Weise, wie die Carbohydrasen den stufenweisen Abbau der Kohlenhydrate auslösen, bewirken die Proteasen den stufenweisen Abbau der Eiweißstoffe bis zu den einfachen Aminosäuren. Dabei werden stets die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff durch Einschaltung der Elemente des Wassers gelöst. Nach ihrer Wirkung bei dem Abbau der Proteine ordnen sich die Fermente dieser Gruppe folgendermaßen:

A. Pepsinasen.

Das Pepsin des Magensaftes ist das wichtigste dieser Fermente. Es wirkt in verhältnismäßig stark saurer Lösung (p_H 1,6–2,2; bei p_H 4 wirkt Pepsin kaum noch), greift sämtliche genuinen Eiweißstoffe an und wandelt sie in Peptone um, die der Hauptsache nach aus wasserlöslichen und dialysierbaren Proteiden bestehen. Eigentliche Polypeptide oder Gemische von Polypeptiden sind die Peptone (s. d.) nicht. Albumosen sind intermediäre Verdauungsprodukte zwischen den nativen Proteiden und den Peptonen. Sie werden durch Alkohol gefällt und werden ausgesalzen. Pepsinasen greifen weder Peptone noch Polypeptide an. Abbauprodukte der Eiweißstoffe werden nicht angegriffen. Pepsin kommt im Magen fast aller Wirbeltiere vor; es wird am häufigsten aus der Schleimhaut des Schweinemagens dargestellt. Dem Pepsin ähnliche Fermente finden sich auch in Pflanzen. Chymase oder Labferment (s. d.) ist das Ferment, welches die Gerinnung der Milch hervorruft Nach mehreren Forschern ist es mit dem Pepsin identisch; bei sehr geringer Säurekonzentration baut es aber Casein nicht zu Peptonen, sondern zu Paracasein ab. Es ist in technischer Hinsicht von großer Bedeutung, indem es bei der Herstellung der Käse benutzt wird. Chymasen kommen auch im Pflanzenreich vor.

B. Tryptasen.

Wie die Pepsinasen, bauen die Tryptasen genuine Eiweißstoffe ab; sie wirken aber nur bei schwach alkalischer Reaktion. Das Optimum der Wirkung bei der Pankreastryptase liegt für verschiedene Proteine zwischen p_H 8,2 und p_H 10,2. Dieses Optimum verschiebt sich infolgedessen je nach dem Substrat. Die bisher als Trypsin des Pankreas bezeichneten Präparate stellen Gemische von mehreren Fermenten dar. Neben den Peptidasen (s. u.) findet sich eine „Tryptase", die erst durch die Enterokinase (einen wahrscheinlich in der Pankreasdrüse gebildeten Aktivator, welcher meist aus Darmschleimhaut gewonnen wird) zur Spaltung von hochmolekularen Proteinen (Casein u. s. w.) befähigt wird. Tryptase allein (ohne Enterokinase) vermag nur „Peptone" zu spalten. Tryptase und Pepsin, die von OPPENHEIMER als „eigentliche Proteasen" bezeichnet werden, nennt GRASSMANN neuerdings Proteinasen. Tryptasen kommen in verschiedenen Organen höherer Tiere, bei niederen Tieren und bei Pflanzen vor (vgl. Bromelin, Bd. **II**, 677, sowie Papain [s. d.], Trypsin [s. d.]).

C. Peptidasen.

Die durch die Wirkung der Trypsinasen erzeugten Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe – Dipeptide und Polypeptide – werden von den Peptidasen weiter angegriffen und zu Aminosäuren abgebaut. Letztere sind die einfachsten Bausteine, in welche die Eiweißstoffe sich unter der aufeinanderfolgenden Wirkung der Pepsinasen, Tryptasen und Peptidasen auflösen. Wie der Abbau der Kohlenhydrate ist der Abbau der Proteine ein stufenweißer Prozeß. Die wichtigste der Peptidasen ist das Erepsin des Darmsaftes, welches sich aus der Darmschleimhaut isolieren läßt und eine Dipeptidase sowie eine Polypeptidase enthält.

D. Amidasen.

Es sind dies Fermente, welche den weiteren Abbau der einfachen Bausteine der Proteine durch Desaminierung bewirken. Die meisten dieser Fermente sind noch wenig bekannt.

Aminosäuren werden auch durch Organbrei unter bestimmten Bedingungen desaminiert. Purinamidasen spalten von Aminopurinen Ammoniak ab. Das Adenin

wird durch Adenase, das Guanin durch Guanase desaminiert. Arginase spaltet d-Arginin in Ornithin und Harnstoff.

Säureamidespaltende Fermente kommen in tierischen und pflanzlichen Geweben vor. Urease ist das näher bekannte Ferment, welches Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak spaltet. Zuerst in Bakterien beobachtet, scheint die Urease im Pflanzenreiche verbreitet zu sein, besonders reichlich in den Samen der Leguminosen (Sojabohnen). Großes Aufsehen hat die Behauptung SUMNERS erregt, aus Canavaliasamen eine krystallisierte Urease bereitet zu haben.

IV. Gruppe: *Atmungsfermente.*

Die Atmungsfermente bewirken die Oxydation der letzten Spaltstücke der Nährstoffe durch die Vermittlung entweder des freien oder des gebundenen Sauerstoffes. Von den Körpern, die gebundenen Sauerstoff enthalten, kommen hier Peroxyde *H-O-O-H*, *R-O-O-H* oder *R-O-O-R* und Wasser in Betracht. Dementsprechend lassen sich die Atmungsfermente in drei gut definierte Untergruppen einteilen:

Oxydasen sind Fermente, welche den freien Sauerstoff auf oxydierbare Substrate übertragen.

Peroxydasen sind Fermente, die die oxydierende Wirkung der Peroxyde in ähnlicher Weise wie Ferrosulfat beschleunigen.

Hydrooxydasen oder Oxydoredukasen bewirken die gleichzeitige Oxydation und Reduktion geeigneter Substrate auf Kosten des Wassers.

Die alkoholische Gärung wird durch das Fermentgemisch Zymase bewirkt. Zur Frage der bei Gärung und Atmung tätigen Enzyme s. auch den Artikel Gärung.

A. Oxydasen.

Die ENGLER-BACHsche Peroxydtheorie der langsamen Verbrennung ist auf das Gebiet der biologischen Oxydationsvorgänge mit gutem Erfolge übertragen worden und gibt für die Wirkung der wichtigsten Oxydationsfermente eine einfache Erklärung. Laccase (Phenolase) ist ein wasserlösliches, leicht extrahierbares Ferment, welches schon vor mehr als einem Jahrhundert in pflanzlichen und tierischen Geweben aufgefunden wurde. Es bewirkt die Oxydation des leicht beweglichen Wasserstoffes der Phenole, der aromatischen Amine und des Jodwasserstoffes. Es ist ein Gemenge (CHODAT und BACH) von einem fermentartigen Körper, welcher freien Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnimmt (Oxygenase), und einer Substanz, welche die oxydierende Wirkung der entstandenen Peroxyde beschleunigt (Peroxydase, s. u.). Die Oxygenase ist weniger beständig als die Peroxydase, und deshalb enthalten pflanzliche und tierische Objekte meist mehr von letzterer als von ersterer. Tyrosinase ist als spezifische Oxydase anzusehen. Sie oxydiert außer den Phenolen auch Tyrosin unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak und Bildung von schwarzen melaninartigen Produkten, während Phenolase auf Tyrosin ohne jede Einwirkung ist. Tyrosinase erwies sich als ein Gemenge von gewöhnlicher Phenolase und einer Amidase der Aminosäuren (Aminoacidase), durch deren Wirkung das Tyrosin für die nachträgliche Oxydation durch die Phenolase vorbereitet wird. Das als Tyrosinase bezeichnete Ferment läßt sich leicht aus Pilzen, Kartoffelschalen und anderen Materialien isolieren.

Purinoxydasen. Die durch die Purinamidasen desaminierten Aminopurine werden durch Oxydasen unter Mitwirkung des freien Sauerstoffes weiter abgebaut. Xanthoxydase verwandelt Xanthin in Harnsäure, wobei die Atomgruppe $\equiv CH$ in $=COH$ übergeführt wird. Sie ist nur im tierischen Körper aufgefunden worden. Uricase oxydiert Harnsäure unter Aufnahme von Sauerstoff und Abspaltung von Kohlendioxyd zu Allantoin. Auf eine Alkoholoxydase wird die Oxydation des Alkohols durch Essigbakterien zurückgeführt; denn durch Behandeln mit Aceton getötete Essigbakterien verlieren nicht die Fähigkeit, Alkohol zu oxydieren. Die Alkoholoxydase ist vom Bakterienleib untrennbar. Sie kommt auch im Tierkörper vor.

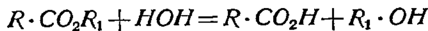
B. Peroxydasen.

Die der Phenolase entsprechende Peroxydase übt für sich allein nicht die mindeste oxydierende Wirkung aus, in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd oder organischen Peroxyden bewirkt sie aber genau die gleichen Oxydationsreaktionen wie die Phenolase. Sie kann aus mehreren Pflanzen (Meerrettig, weiße Rübe) in physiologisch reinem Zustande, d. h. absolut frei von anderen Fermenten, dargestellt werden. In wässeriger Lösung unter Toluolzusatz ist sie unbegrenzt haltbar; in festem Zustande büßt sie schon nach einigen Wochen ihre Wirksamkeit ein. Im Tierkörper ist eine Peroxydase aufgefunden worden, die im Vereine mit Wasserstoffsuperoxyd Ameisensäure zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert.

Eine sog. Pseudoperoxydase (CHODAT und BUSTIEZA) ist in den Rhizomen der Cyperaceen enthalten. In Gegenwart von Hydroperoxyd bildet sie einen tiefrot gefärbten Körper, was die gewöhnliche Peroxydase nicht tut. Diese Pseudoperoxydase scheint einem Teilferment der Tyrosinase zu entsprechen.

C. Hydroxydasen oder Oxydoredukasen.

Diese Fermente, die gleichzeitig Oxydation und Reduktion geeigneter Substrate auf Kosten der Elemente des Wassers bewirken, nehmen eine Mittelstellung zwischen den hydrolytischen Fermenten (Hydrolasen) und den Oxydasen ein. Im Grunde genommen, ist schon jede Hydrolyse gleichzeitig eine Oxydation und Reduktion, da bei der Spaltung eines Esters z. B.



$$R \cdot CO_2R_1 + HOH = R \cdot CO_2H + R_1 \cdot OH$$

der Säurerest RCO_2 durch den Wasserstoff des Wassers reduziert, während der Alkoholrest R_1 durch das Hydroxyl oxydiert wird. Der Unterschied zwischen der Wirkung der Hydrolasen und der der Hydroxydasen liegt hauptsächlich in der Größe der bewirkten Energieumsätze. Bei den Hydrolasen sind sie ziemlich gering, und dementsprechend findet keine weitgehende Veränderung der Substrate statt. Die Hydroxydasen greifen dagegen die Substrate tiefer an und führen zum Teil die Abspaltung von Kohlensäure herbei, eine Erscheinung, die zu der Atmung der Lebewesen in naher Beziehung steht.

Perhydridase (Aldehydase oder SCHARDINGER-Enzym) ist längere Zeit als eine Oxydase angesehen worden. Sie kommt im Tier- und Pflanzenkörper vor und beschleunigt die CANIZZAROsche Reaktion, d. h. die gleichzeitige Oxydation und Reduktion der Aldehyde auf Kosten des Wassers. Sie trägt den bei der Spaltung des Wassers durch Aldehyde frei werdenden Wasserstoff auf reduzierbare Substrate (Farbstoffe, Nitrate, Nitrobenzol u. s. w.) über und bewirkt im Tierkörper Reduktionsprozesse unter Mitwirkung eines Co-Ferments, aus welchem Aldehyde entstehen. In der Milch kommt sie ohne Co-Ferment vor.

Katalase. Das überall in der Tier- und Pflanzenwelt verbreitete Ferment zersetzt rasch Hydroperoxyd in Wasser und inerten Sauerstoff. Auf monosubstituierte Hydroperoxyde (Äthylhydroperoxyd) ist es ohne Wirkung.

Zymase. BUCHNER belegte mit diesem Namen das von ihm durch hohen Druck von dem Hefenleib getrennte Ferment, welches die alkoholische Gärung der gärbaren Hexosen bewirkt. OPPENHEIMER ordnete mit Recht unter diese Bezeichnung das Ferment der Milchsäuregärung, durch welches Hexosen in Milchsäure verwandelt werden, sowie das glucolytische Ferment des Tierkörpers. Denn bei allen diesen Prozessen handelt es sich zunächst um eine fermentative Aufspaltung des Hexosenmoleküls unter Bildung von Zwischenprodukten, welche sich bei Sauerstoffausschluß zu Kohlensäure und Alkohol oder zu Milchsäure umsetzen, bei Sauerstoffzufuhr zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Am besten bekannt ist die Hefezymase. Sie kann nicht nur durch Auspressen der Hefe unter hohem Druck, sondern auch durch Maceration dargestellt werden. Letzteres Verfahren besteht darin, daß gewaschene und gepreßte Hefe 2 Tage bei 25—30° getrocknet und dann 2^h bei 35° mit dem 3fachen Gewicht Wasser maceriert wird. Mit Zucker zusammengebracht, bewirkt der Preßsaft oder der Macerationssaft

sofortige Gärung. Für die Spaltung des Hexosenmoleküls durch die Zymase ist die Mitwirkung eines im Hefesaft enthaltenen phosphorhaltigen Co-Ferments ausschlaggebend. Man nimmt an, daß das Co-Ferment sich mit Hexosen zu Phosphorsäureestern verbindet, die dann durch die Zymase gespalten werden. Durch die grundlegenden Arbeiten NEUBERGS ist so gut wie bewiesen, daß bei der alkoholischen Gärung des Zuckers Brenztraubensäure als intermediäres Produkt entsteht. Das Ferment Carboxylase beschleunigt bei der alkoholischen Gärung des Zuckers die CO_2-Abspaltung aus der als Zwischenprodukt entstehenden Brenztraubensäure und spaltet auch aus zahlreichen anderen Ketocarbonsäuren CO_2 ab. Zu den Atmungsfermenten werden auch ungenügend bekannte Katalysatoren gerechnet, welche die Bruchstücke einer vorläufigen Zymasegärung, in Gegenwart von Wasser, umsetzen oder weiter verarbeiten. Nach dieser Auffassung soll Glucose durch die Zymase in ein C_3-System verwandelt werden: Methylglyoxal (NEUBERG, *Biochem. Ztschr.* **207**, 232 [1929]). Vom Methylglyoxal leitet man die Milchsäure ab, durch die Annahme einer Hydratisierung (Milchsäuregärung, Bildung dieser Säure im Muskel). Diese Säure wird unter Umständen in Hexosen oder in Glykogen rückverwandelt. Das erfolgt z. B. im Muskel, wo ein großer Teil der bei der Tätigkeit gebildeten Milchsäure Resynthese zu Glykogen erfährt; die hierfür nötige Energie wird durch Veratmung einer kleinen Menge Milchsäure geliefert (MEYERHOF, *B.* **58**, 991 [1925]). Methylglyoxal andererseits, in Gegenwart des Acetaldehyds, das sicher eines der Zwischenprodukte der Zymasegärung bildet, wird zu Benztraubensäure und Äthylalkohol durch eine CANIZZARO-Reaktion dismutiert. NEUBERG zeigte, daß Benztraubensäure durch die im Hefepreßsaft enthaltene Carboxylase vergärt und zu Acetaldehyd decarboxyliert wird. Daß Acetaldehyd wirklich ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung darstellt, wurde durch das Abfangverfahren mittels der Alkalisulfite bewiesen. Dadurch wird die Hydrierung des Acetaldehyds verhindert und der Wasserstoff wird auf andere Anteile des Abbaugemisches abgelenkt: es entsteht Glycerin, u. zw. in molekularen Mengen. Dieses Abfangverfahren hat auch eine technische Bedeutung für die Synthese von Glycerin aus Zucker und Melassen erlangt (s. Glycerin).

Aber über die Katalysatoren, die dabei eine Rolle spielen, ist man noch sehr im unklaren (s. Gärung). Zu den Hydroxydasen gehört auch die obenerwähnte fragliche Amidase der Aminosäuren (Aminoacidase), die die STRECKERsche Reaktion katalysiert.

Über die sehr vielseitige ***technische Verwendung der Fermente***[1] s. die folgende Übersicht und die Werke von C. OPPENHEIMER (zusammen mit BERGELL, GERNGROSS, GRIMMER, HESSE, HOYER), Die Technologie der Fermente. Leipzig 1929, sowie A. HESSE, Enzymatische Technologie der Gärungsindustrien. Leipzig 1929.

Enzymklassen	Enzymhaltiges Material	Verwendungszweck und Präparate.
Amylase (Diastase, Bd. III, 653)	Grünmalz bzw. Malz	Beim Mälzen wird Zunahme der Amylase (sowie auch der Protease, Lipase u. s. w.) beobachtet. Die Amylase dient zum Verzuckern der Maischen bei der Herstellung von Bier (Bd. II, 326), Äthylalkohol (Bd. I, 651), ev. Preßhefe (s. d.), Milchsäure (s. d.), Buttersäure (Bd. II, 704), Malzessig u. s. w.
	Diastatische Malzextrakte (Bd. III, 653)	Backhilfsmittel (Diamalt). – Textilindustrie (Diastafor) bei Herstellung von Schlichten, Appreturen (Bd. I, 552) und Druckverdickungen, zum Entschlichten, sowie in der Wäscherei. – Herstellung von Nährpräparaten durch Stärkeabbau: SOXLETHs Nährzucker, Lactana-Nährzucker u. s. w. – Malzextrakte (mit geringem Enzymgehalt) für diätetische Zwecke, zum Teil auch mit medikamentösen Zusätzen (z. B. Biomalz, Bd. II, 394; s. auch Galenische Präparate), oder in Verbindung mit Milch.

[1] Bearbeitet von ALBERT HESSE.

Enzymklassen	Enzymhaltiges Material	Verwendungszweck und Präparate
Amylase (Diastase, Bd. III, 653)	Pankreas (s. Pankreatin)	Textilindustrie (wie oben): Degomma (Bd. III, 550) Novofermasol (s. d.); speziell für Wäscherei: Burnus (Bd. II, 702). Medizinische Verwendung: siehe Proteasen.
	Mikroorganismen	Gärungsindustrien: Takadiastase (s. d); Amylomyces Rouxii beim Amyloverfahren (Bd. I, 698) – Textilindustrie: Takadiastase; Biolase (Bd. II, 394).
Proteasen	Pepsin (s. d.)	Medizinisch verwendet auch als Pepsin-Salzsäure bzw. Acidol-Pepsin (Bd. I, 165), bei mangelhafter Magensaftsekretion. – Technisch bei Herstellung von Peptonen (s. d.), z. B. Erepton.
	Chymosin bzw. Lab (s. d.)	Verwendet in der Käserei (s. Milch) und zur Herstellung von Casein (Bd. III, 110)
	Pankreas	Medizinische Verwendung: Innerlich bei Verdauungsstörungen als Pankreatin, Pankreas-Dispert, Pankreon, Pancrazym u. s. w. sowie äußerlich als Ung. enzymi comp., Pankreas-Dispert-Salbe zur Wundbehandlung, als Oldym RÖHM zur Hautpflege. (Die Präparate enthalten auch Amylase und Lipase.) – Gerberei (s. d.): Zum Äschern (ARA-Äscher) sowie zum Beizen (im Verein mit Ammoniumsalzen) als Oropon (s. d.), Erodin u. s. w.
	Grünmalz	Abbau der Proteine beim Mälzen; gleichzeitig findet man Veränderungen der Zellwände („Hemicellulasen"?) u. s. w.: sog. „Auflösung" des Kornes.
	Papain (s. d.) bzw. Bromelin (Bd. II, 677)	Pflanzliche Proteasen, verwendet bei der Herstellung von Peptonen.
	Mikroorganismen	Gerberei-Beizmittel Progil (s. d.), Sojal (s. d.). – Herstellung des Würzmittels Soya (s. d.) bzw. der Worcestershire-Sauce aus Sojabohnen mit Aspergillus Oryzae.
	Protease nicht angegebener Herkunft	Gerberei-Beizmittel Polyzime (s. d.).
	Autolytische Vorgänge	Fischautolysate (z. B. Nuoc-Mam.).
Esterasen	Ricinuslipase	Verwendung zur fermentativen Fettspaltung (s. Fettsäuren).
	Phosphatasen des Malzes	Abbau organischer *P*-Verbindungen unter Bildung von anorganischem Phosphat, das für Pufferung der Maischen wichtig ist.
Glucosidasen	Myrosin	Bei der Herstellung von Senf (s. d.) spaltet das im Senfsamen vorhandene Myrosin das Glucosid Sinigrin in Glucose, $KHSO_4$ + Allylsenföl.
Hexosidasen	Hefe-Saccharase	In einigen Fällen bei Herstellung von Invertzucker (s. d.) verwendet.
Atmungsenzyme	Grünmalz	Das keimende Korn weist eine starke Atmung auf, deren Regelung, auch in Hinblick auf die damit verbundenen Substanzverluste, einer der wichtigsten Punkte der Mälzerei ist. – Wesentliche Bedeutung haben Atmungsenzyme bei dem Lufthefeverfahren (s. Preßhefe) (Bd. I, 73).
	Hefe	
Oxydasen	Laccase	Kommt im Milchsaft der Lackbäume (Gattung Rhus) vor und spielt eine entscheidende Rolle bei der Herstellung von echtem schwarzem Japanlack.
Gärungen durch Mikroorganismen (s. auch Gärung sowie Mykologie, techn.)		Technisch wichtige Gärungsvorgänge mit teilweise voneinander abweichenden Enzym-Reaktionen findet man bei Herstellung von Brot, Wein (s. d.), Bier (Bd. II, 304), Alkohol (Bd. I, 651), Hefe (s. Preßhefe), Essig (Bd. IV, 616), Milchsäure (s. d.), Buttersäure (Bd. II, 704), Citronensäure (Bd. III, 446), Aceton + Butylalkohol (Bd. II, 709), Amylalkohole (Bd. I, 456). – Während des Krieges von Bedeutung: Gewinnung von Glycerin (s. d.) bei Gärung in Gegenwart von Sulfit.
Hingewiesen sei ferner auf die sog. Fermentation von Flachs (s. d.), Kakao, Kaffee, Tabak u. s. w., Tätigkeit der Mikroorganismen in Gerbbrühen, Methangärung (Bd. I, 73), sowie auf die enzymhaltigen Hefepräparate (s. d.).		

Literatur: PAUL W. ALLEN, Industrial Fermentation. New York 1928. — A. BACH, Oxydationsprozesse in der lebenden Substanz in OPPENHEIMERs Handbuch der Biochemie. Ergänzungsband. Jena 1913. — W. M BAYLISS, The Nature of Enzyme Action. 1908, 3. Aufl. 1914. Übersetzung: Das Wesen der Enzymwirkung. Dresden 1910. — G. BREDIG, Anorganische Fermente. 1903. — E. BUCHNER und HAHN, Die Zymasegärung. Berlin 1903. — R. CHODAT, Darstellung und Nachweis von Oxydasen und Katalasen pflanzlicher und tierischer Herkunft, in Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. — H. VON EULER. Chemie der Enzyme. München 1925–1928. — H. VON EULER, Enzyme und Co-Enzyme u. s. w. Stuttgart 1926. — K. G. FALK, The Chemistry of Enzyme Actions. New York 1928. — A. FODOR, Das Fermentproblem. Dresden und Leipzig 1929. — W. GRASSMANN, Neue Methoden und Ergebnisse der Enzymforschung. München 1928. — A. HARDEN, Alcoholic fermentation. London 1923. — A. HESSE, Enzymatische Technologie der Gärungsindustrien. Leipzig 1929. — C. NEUBERG, Vom Zuckerumsatz der pflanzlichen Zelle. Handbuch der Biochemie. Bd. 2. Jena 1925. — F. F NORD, Mechanism of Enzyme Action. Baltimore 1929. — C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen. 5. Aufl. Leipzig 1924–1926. — C. OPPENHEIMER und R. KUHN, Lehrbuch der Enzyme. Leipzig 1927. — C. OPPENHEIMER und L. PINCUSSEN, Die Methodik der Fermente. Leipzig 1928. — C. OPPENHEIMER, Technologie der Fermente. Leipzig 1929. — P. RONA, Praktikum der physiologischen Chemie. I. Fermentmethoden. Berlin 1926. — E. WALDSCHMIDT-LEITZ, Die Enzyme. Braunschweig 19 6. — H. WIELAND, Mechanismus der biologischen Oxydationen. Handbuch der Biochemie. Bd. 2. Jena 1923. — R. WILLSTÄTTER, Untersuchungen über Enzyme. Berlin 1928. — WOHLGEMUTH, Grundriß der Fermentmethoden. Berlin 1913. *R. Chodat (A. Bach).*

Fermocyl (VIAL & UHLMANN, Frankfurt a. M.) enthält in Tabletten Trockenhefe, Pankreaspulver und Natriumphosphat. Anwendung bei Diabetes. *Dohrn.*

Ferratin s. Eisenpräparate, Bd. IV, 323, **Ferratose** desgleichen.

Ferri- und Ferrocyankalium s. Cyanverbindungen (Bd. III, 486).

Ferri- und Ferroverbindungen s. Eisenverbindungen (Bd. IV, 323).

Ferrodruckgrün (*Geigy*) ist ein Farbstoff für Baumwolldruck, 1875 von FITZ entdeckt: Dinitrosoresorcin bzw. Dichinoyldioxim, Beizenfarbstoff der Chinonoximgruppe, dargestellt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin (*B.* 8, 631; *Möhlau-Bucherer* 111). Graugelbe etwa 50%ige Paste, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Färbt auf eisenrhodanatgebeizte Baumwolle ein licht-, chlor- und wasch-, aber nicht säureechtes Grün, auf Kobaltbeize ein Braun. Die Marke FL *konz.* dient zur Herstellung echter lebhafter Grünlacke. *Ristenpart.*

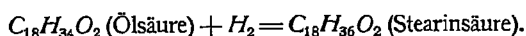
Ferrolegierungen s. Eisenlegierungen (Bd. IV, 307).

Fersan (FERSANWERK, Wien) ist ein Blutpräparat, das nach *D. R. P.* 112 933 hergestellt wird, indem die aus defibriniertem Rinderblut durch Zentrifugieren hergestellten roten Blutkörperchen mit *konz.* Salzsäure behandelt werden. Dunkelbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser, mit 0,25% *Fe*, 0,12% *P* und 90% Eiweiß. Anwendung als Kräftigungsmittel. Pastillen, auch in Mischung mit Jod- oder Bromalkalien (Jod- bzw. Bromfersan). *Dohrn.*

Feste Lösung. In Analogie zu den gewöhnlichen Lösungen hat VAN'T HOFF den Begriff „feste Lösungen" geschaffen. Z. B. stellt an der Luft erstarrtes Kupfer eine feste Lösung von Kupferoxydul in Kupfer dar. Für die festen Lösungen gelten die gleichen Gesetze wie für die gewöhnlichen Lösungen. Ihr Kennzeichen ist die stetige Änderung der Eigenschaften (z. B. des *Schmelzp.*) mit der Zusammensetzung. Unter den Begriff „feste Lösung" fallen auch die „Mischkrystalle". Hierher gehört auch die „Okklusion" von Gasen durch Metalle.

Literatur: A. FINDLAY, Einführung in die Phasenlehre. Leipzig 1907. — G. BRUNI, Über feste Lösungen (Sammlung Ahrens). Stuttgart 1901. *K. Arndt.*

Fette, gehärtete, ist die Bezeichnung für die aus flüssigen Ölen durch katalytische Anlagerung von Wasserstoff gewonnenen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette. Die flüssigen Öle unterscheiden sich von den festen Fetten durch einen Mindergehalt an Wasserstoff. Gelingt es, den flüssigen Ölen diesen fehlenden Wasserstoff chemisch einzufügen, sie mit Wasserstoff zu „sättigen", so gehen sie in feste Fette über, z. B.:



$$C_{18}H_{34}O_2 \text{ (Ölsäure)} + H_2 = C_{18}H_{36}O_2 \text{ (Stearinsäure).}$$

Dadurch, daß uns die Natur viel mehr flüssige als feste Fette liefert, aber die festen Fette viel begehrter sind, ist seit langer Zeit für den Chemiker der Anreiz gegeben, diese Anlagerung von Wasserstoff zu versuchen.

Geschichtliches. Dementsprechend reichen die Versuche zur Auffindung eines solchen Verfahrens bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurück. Von den zahlreichen Versuchen können nur wenige wichtige an dieser Stelle herausgegriffen werden. DE WILDE und REYCHLER gelang es, Ölsäure durch Erhitzen mit Jod, später mit Brom und Chlor, in Stearinsäure überzuführen. Wiederholt ist versucht worden, die VARRENTRAPPsche Reaktion, d. i. die Überführung der Ölsäure durch Schmelzen mit Alkali in Palmitinsäure, technisch auszuführen. Auch die Umwandlung der flüssigen Ölsäure in die isomere feste Elaidinsäure hat sich in der Praxis ebensowenig durchzusetzen vermocht wie die beiden anderen eben genannten Verfahren. Bedeutung hat dagegen das schon im Jahre 1855 angegebene Verfahren von FRÉMY erlangt, bei welchem Neutralfette mit *konz.* Schwefelsäure zersetzt und die vom Glycerin abgespaltenen Fettsäuren mit Wasser ausgekocht und dann destilliert werden. Auf dem Wege über Oxystearinschwefelsäureester → Oxystearinsäure wird bei diesem Verfahren Isoölsäure gebildet, welche, im Gegensatz zur normalen Ölsäure, fest ist. Dieses Verfahren findet auch heute noch ausgedehnte Anwendung, besonders zur Verarbeitung von Abfallfetten, die sich nach dem weiter unten zu besprechenden katalytischen Verfahren nicht verarbeiten lassen.

Auch die Elektrolyse ist verschiedentlich zur Sättigung der Ölsäure mit Wasserstoff herangezogen worden, zuerst von JOSEF WEINECK in Wien (*Ö. P.* 10400 [1886]), welcher Kerzen aus so gewonnener Stearinsäure auf den Markt brachte (Ztschr. Öle- und Fettindustrie 1920, 3). In diesem Jahrhundert wurde derselbe Gedanke von *Boehringer* (*D. R. P.* 187 708 und 189 332 [1905]) wieder aufgegriffen, doch wird ihr Verfahren technisch nicht ausgeführt. Auch bei der Einwirkung elektrischer Glimmentladung auf Ölsäure in Gegenwart von Wasserstoff nach HEMPTINNE (*D. R. P.* 167 107 [1904]) tritt neben komplizierteren Reaktionen die Bildung von Stearinsäure ein. Auch dieses Verfahren wird technisch nicht ausgeübt.

Nach allen diesen Verfahren ist es aber immer nur möglich, flüssige Fettsäuren in feste überzuführen, während der Schwerpunkt der heutigen Fetthärtung in der Reduktion der Öle selbst, der Glyceride (Fettsäure-Glycerinester), liegt, deren Sättigungsprodukte in außerordentlich großen Mengen verbraucht werden. Diese Reduktion wurde erst angeregt und ermöglicht durch die Arbeiten der französischen Forscher SABATIER und SENDERENS, welche beobachteten, daß fein verteiltes Nickelmetall die Fähigkeit besitzt, als Katalysator Wasserstoff an ungesättigte Bindungen anzulagern. SABATIER und SENDERENS hatten zunächst nur gasförmige und leicht verdampfbare Stoffe in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen und so z. B. das Äthylen in Äthan übergeführt. Als Katalysator diente den Forschern fein verteiltes Nickel, welches durch behutsame Reduktion von aus dem Nitrat durch Erhitzen gewonnenem Nickeloxyd hergestellt wurde. Über dieses Nickel, ein unfühlbar feines, schwarzes Pulver, leiteten sie, mit Wasserstoff vermischt, die Gase oder Dämpfe des zu reduzierenden Stoffes. Für diese Art der Wasserstoffanlagerung hat sich die Bezeichnung Hydrogenierung, in Deutschland unrichtigerweise Hydrierung, eingebürgert.

Auf den Arbeiten der genannten beiden Forscher fußend, beobachtete NORMANN, daß die katalytische Hydrogenierung auch in flüssigem Zustande ausführbar ist, was nach SABATIERS und seines Mitarbeiters damaliger Meinung nicht möglich erschien. Auf Grund ihrer Beobachtungen waren diese Forscher nämlich zu der Ansicht gekommen, daß die katalytische Wirkung des Nickels sofort aufhöre, sobald es von einem der Reaktionsteilnehmer benetzt werde. Da nun Fettsäureglyceride nicht unzersetzt destillierbar sind, wäre ihre Reduktion unter Verdampfung nicht möglich gewesen. Die Beobachtung NORMANNS ist darum für die Fetthärtungsindustrie wie auch für einige andere Industrien von grundlegender Bedeutung geworden; sie hat sich als ungemein fruchtbar erwiesen, und ihre Anwendung ist nicht auf die Fetthärtung beschränkt geblieben, sondern hat auch in andere Industrien, wie z. B. die Tetralinindustrie, zur Hydrogenierung des Naphthalins, Eingang gefunden. Das Verfahren NORMANNS ist in dem *D. R. P.* 141 029 [1902] der Firma HERFORDER MASCHINENFETT- UND ÖLFABRIK VON LEPRINCE & SIVEKE, niedergelegt. Obwohl dem Erfinder die technische Bedeutung seiner Erfindung klar war, gelang es ihm lange nicht, Liebhaber für sein Verfahren zu finden, bis es die Firma JOS. CROSFIELD & SONS in Warrington aufnahm. Dort wurde das Verfahren zuerst ins Große übertragen. Noch während der Ausarbeitung bei dieser Firma wurde von ihrem technischen Leiter K. E. MARKEL, einem geborenen Deutschen, vorgeschlagen, das Nickel auf Kieselgur als Träger niederzuschlagen, welchen Vorschlag der Genannte seinem damaligen Chemiker E. C. KAYSER zur Ausarbeitung übertrug. In dieser Form hat sich der Nickelkatalysator dann eingebürgert. Noch andere Träger an Stelle der Kieselgur sind vorgeschlagen und versucht worden, doch wird in der Praxis nur noch feinpulverige Kohle in vereinzelten Fällen benutzt.

Im Jahre 1907 arbeitete bei der erwähnten Firma CROSFIELD der erste Versuchsapparat von 2000 *kg* Inhalt. Im Jahre 1908 kam die erste kleine Anlage auf dem Kontinent bei der Ursprungsfirma, HERFORDER MASCHINENFETT- UND ÖLFABRIK LEPRINCE & SIVEKE in Herford i. W., in Tätigkeit, im Jahre 1909 die Fabrik von PERSITZ in Nischni Nowgorod. 1911 nahm die Firma G. SCHICHT in Aussig die Ölhärtung auf. 1912 kamen die ÖLWERKE GERMANIA in Emmerich in Betrieb, und von da ab verbreitete sich das Verfahren rasch in alle Länder, in denen überhaupt eine nennenswerte Fettindustrie vorhanden ist.

Während die ersten technischen Versuche mit dem NORMANNschen Patent bei JOS. CROSFIELD & SONS in England gemacht wurden, tauchten in der Patentliteratur mehrere Verfahren auf, welche dasselbe Ziel zu erreichen suchten und sich von dem grundlegenden Patente im wesentlichen dadurch unterschieden, daß die gesonderte Herstellung des Katalysators verlassen und in das zu härtende Öl selbst verlegt wurde. Als erster trat E. ERDMANN, Halle (*D. R. P.* 292 649), mit einem derartigen Verfahren hervor, welcher sich auf die Arbeiten IPATIEWS (*B.* **40**, 1281 [1907]; **42**, 2089, 2097 [1909]) stützte und Nickeloxyd als Katalysatorausgangsstoff anwandte. Es entspann sich im Laufe des Patenterteilungsverfahrens ein langer, großenteils auch in der Öffentlichkeit geführter Streit über die Frage, ob das Nickeloxyd selbst oder ein hypothetisches Nickelsuboxyd oder das während des Prozesses aus dem Oxyd gebildete Nickelmetall der Katalysator sei. Der schließlich erbrachte Nachweis, daß unter allen Umständen, auch schon beim spurenweisen ersten Einsetzen der Härtung, metallisches Nickel im Katalysator in erheblichen Mengen festzustellen war, verhalf schließlich der Auffassung zum Siege, daß der eigentliche Katalysator immer nur das metallische Nickel sei.

Auseinandersetzung hierüber siehe einerseits ERDMANN und Mitarbeiter, *Journ. prakt. Chem.* **1913**, 425; *Seifensieder-Ztg.* **1914**, 945; **1915**, 75, 288; *Chem.-Ztg.* **1915**, 29, 41, 576; *Journ. prakt. Chem.* **1915**, 91, 469 ff.; SIEGMUND und SUIDA, *Journ. prakt. Chem.* **1915**, 442, andererseits MEIGEN und Mitarbeiter: *Journ. prakt. Chem.* **1914**, 290; **1915**, 390; FRERICHS, *Arch. Pharmaz.* **1915**, 512; NORMANN und Mitarbeiter: *Chem.-Ztg.* **1915**, 26, 41; **1916**, 381, 757; *Seifensieder-Ztg.* **1915**, 46, 191, 657; **1916**, 804.

In derselben Weise wie ERDMANN das Nickeloxyd, wandten einige Jahre später WIMMER-HIGGINS das Nickelformiat (*D. R. P.* 312 668 [1913]) und FUCHS-GRANICHSTÄTTEN (*E. P.* 11542) das Nickelcarbonat als Ausgangsstoffe für den Katalysator an. Auch noch andere Verbindungen des Nickels sind für den gleichen Zweck vorgeschlagen worden. Von allen diesen Vorschlägen haben sich in der Praxis nur das Nickelformiat und das Nickelcarbonat durchgesetzt. Zur erstmaligen Bildung des Katalysators aus diesen Verbindungen ist eine verhältnismäßig hohe Temperatur, 230—250° oder noch höher, erforderlich, die für die Qualität des Fettes natürlich nicht förderlich ist. Ist der Katalysator erst einmal „geformt", d. h. hat sich genügend freies Nickelmetall gebildet, so kann man mit der Temperatur ebensoweit heruntergehen, wie bei dem gesondert hergestellten Katalysator, d. i. in der Praxis etwa 180°.

Vorzüge und Nachteile des auf einem Träger niedergeschlagenen Katalysators und der trägerfreien, direkt im Öl erzeugten Katalysatoren heben sich in der Praxis gegenseitig auf, so daß z. B. der große holländische Margarinekonzern, der viele bestehende, mit den verschiedenen Katalysatoren arbeitende Fabriken übernommen hat, die verschiedenen Fabriken ruhig nach den darin eingeführten Verfahren weiterarbeiten läßt, ohne eine Umstellung der Fabrikationsverfahren vorzunehmen.

Es sind im Schrifttum Vergleichsversuche veröffentlicht, welche dem einen oder dem anderen Verfahren einen entschiedenen Vorzug einräumen. Es muß aber davor gewarnt werden, solche, mit Laboratoriumshilfsmitteln erhaltenen Ergebnisse ohne weiteres auf die Praxis zu übertragen.

Technisches. Die Herstellung des auf Kieselgur niedergeschlagenen Katalysators, in der Praxis meist kurz „Kieselgurkatalysator" genannt, erfolgt in

der Weise, daß man Kieselgur in Wasser aufschwemmt, Nickelsulfatlösung und darnach unter Umrühren und Erwärmen die berechnete Menge (mit geringem Überschuß) Natriumcarbonatlösung zusetzt, oder auch in umgekehrter Reihenfolge. Darnach wird abfiltriert, der Filterpreßkuchen ausgewaschen, getrocknet, gemahlen und im Wasserstoffstrom reduziert oder „geröstet", wie der Fachausdruck lautet.

Die Härtung kann unter Druck oder auch bei Atmosphärendruck vorgenommen werden. In geeigneten Apparaten ist die Härtungsgeschwindigkeit proportional dem Druck. Der Druck wirkt beschleunigend lediglich infolge der höheren Konzentration des Wasserstoffs; eine andere, besondere Wirkung des Druckes findet nicht statt (NORMANN, in UBBELOHDE, Handbuch IV, S. 324. Leipzig). Im übrigen ist die Härtungsgeschwindigkeit noch abhängig von der Innigkeit der Mischung (ebenda S. 323).

Die Dauer der Härtung ist außerordentlich verschieden; sie hängt von der Menge des angewandten Katalysators, von der Innigkeit der Mischung, der Güte des Öles, dem verlangten *Schmelzp.*, auch von der Größe des Arbeitssatzes sowie von der angewandten Härtungstemperatur ab. Der letzteren sind jedoch Grenzen gezogen. Die Härtungsdauer kann zwischen einer und vielen Stunden schwanken.

Außer dem Nickel können auch noch andere Metalle als Wasserstoffkatalysatoren dienen, so Kobalt und Kupfer und vor allen Dingen die Edelmetalle der Platingruppe. Von diesen letzteren ist Palladium vor dem Weltkriege vorübergehend technisch angewandt worden; seiner allgemeinen Einführung steht jedoch trotz ausgezeichneter Eignung sein hoher Preis entgegen. Kobalt und Kupfer erreichen in ihrer Wirkung das Nickel nicht; Katalysatorgemische, die auch empfohlen worden sind und auf anderen Gebieten eine große Rolle spielen, haben in der Ölhärtungsindustrie keinen Eingang gefunden.

Die Menge des angewandten Katalysators beträgt $^1/_2$—1% an Nickel. Im Falle des sog. Kieselgurkatalysators kommen noch 2—5% Kieselgur hinzu. Die Lebensdauer eines Katalysators ist von verschiedenen Umständen abhängig, hauptsächlich von der Reinheit des Öles. Bei sehr sorgfältig gereinigten Ölen und, wenn nur ein niedriger *Schmelzp.* verlangt wird, kann der Katalysator bis zu 200mal benutzt werden, ehe er versagt.

Als Katalysatorgifte, welche die Wirksamkeit des Katalysators beeinträchtigen oder zerstören, kommen hauptsächlich die Schleimstoffe, welche in natürlichen Ölen immer vorhanden sind, sowie Oxydationsprodukte der Öle in Betracht. Obwohl ganz allgemein Öle mit viel freien Fettsäuren schlecht härtbar sind, ist doch die Säure nicht die Ursache der schlechten Härtbarkeit, vielmehr ist die freie Säure selbst eine Folge der Einwirkung der genannten Verunreinigungen, besonders der Schleimstoffe, auf das Öl. Auch im Wasserstoff können Gifte enthalten sein, z. B. Schwefelwasserstoff, gegen den der Katalysator besonders empfindlich ist. Auch Kohlenoxyd hebt die Wirkung des Katalysators auf, doch ist seine Wirkung nur eine Lähmung, keine eigentliche Vergiftung des Katalysators; denn nach dem Ersatz des kohlenoxydhaltigen Gases durch reines Gas setzt die Wirkung wieder ein.

Zur Wiederbelebung des ausgenutzten „toten" Katalysators sind viele Verfahren vorgeschlagen worden, die auch mehr oder weniger bei demselben Katalysator wiederholt angewandt werden können. Schließlich aber ist immer eine vollständige Umarbeitung auf das Ausgangschemikal, das Nickelsulfat, notwendig, welches dann wieder zur Herstellung frischen Katalysators benutzt wird.

Zur Härtung werden praktisch alle flüssigen Öle herangezogen, welche die Natur uns bietet, sowohl Pflanzenöle wie Trane. Viele Öle lassen sich ohne weiteres härten. Bei allen ist es zweckmäßig, bei manchen notwendig, vor der Härtung mit Hilfe von Bleicherde die in den natürlichen Ölen enthaltenen Schleimstoffe zu entfernen. Besser noch geschieht diese Entfernung zugleich mit der Entfernung der immer vorhandenen freien Fettsäuren, weswegen mit einer Härtungsfabrik immer auch eine vollständige Ölraffinationsanlage verbunden zu

sein pflegt. Freie Fettsäuren selbst lassen sich durchaus befriedigend härten, wenn sie durch vorherige Destillation von allen störenden Beimengungen befreit sind; doch liegt zur Härtung solcher Säuren wenig Anlaß vor, da sie meist auch ohne Härtung lohnende Verwendung finden. In beschränktem Umfange wird die Härtung freier Fettsäuren technisch ausgeführt.

Die Apparatur der Fetthärtung. Zur Reduktion des Kieselgurkatalysators dienen verschiedene Apparate-Bauarten.

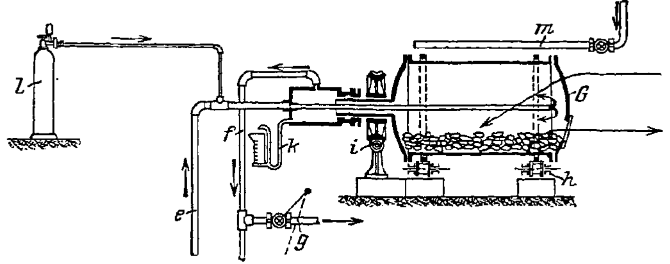


Abb. 30. Trommelröster zur Herstellung des *Ni*-Katalysators. *e* Eintritt; *f* Austritt des Wasserstoffes; *g* Hahn zum Ausblasen des Wasserstoffes; *h* Rollen; *i* Schneckenantrieb; *k* Meßgefäß für das gebildete Wasser; *l* Kohlensäureflasche; *m* Wassersprengrohr zur Kühlung; *G* Reduziertrommel.

1. Der Trommelröster (Abb. 30). Dieser besteht aus einer eisernen rotierenden Trommel, welche von außen mit Gas beheizt wird (in der Abb. 30 nicht angegeben) und durch die während der Reduktion ein Strom von Wasserstoff streicht. Eine ursprünglich im Ausgangsrohr angebrachte, rückwärts arbeitende Schnecke, welche etwa vom Gase mitgerissenes Pulver wieder in den Apparat zurückbefördern sollte, erwies sich bald als überflüssig. Ebenso ergab sich die Kontrolle des Reduktionsfortschrittes durch Messen des gebildeten Wassers als technisch wertlos. Der oben abgebildete Apparat hat als Urbild für die gleichen Röster von Wilbuschewitsch und der Francke-Werke gedient.

Nach beendeter Reduktion und Abkühlung der Trommel durch Berieselung mit Wasser wird diese, nachdem der Wasserstoff durch CO_2 ersetzt ist, geöffnet. Bei kleinen Apparaten erfolgt die Öffnung an der Stirnseite und die Entleerung von Hand mit Hilfe eines Kratzers. Bei größeren Apparaten wird ein Verschluß am Mantel geöffnet, und die Entleerung erfolgt automatisch durch weiteres Drehenlassen der Trommel. Einzelheiten s. Normann in Ubbelohde, Handbuch. Leipzig 1925.

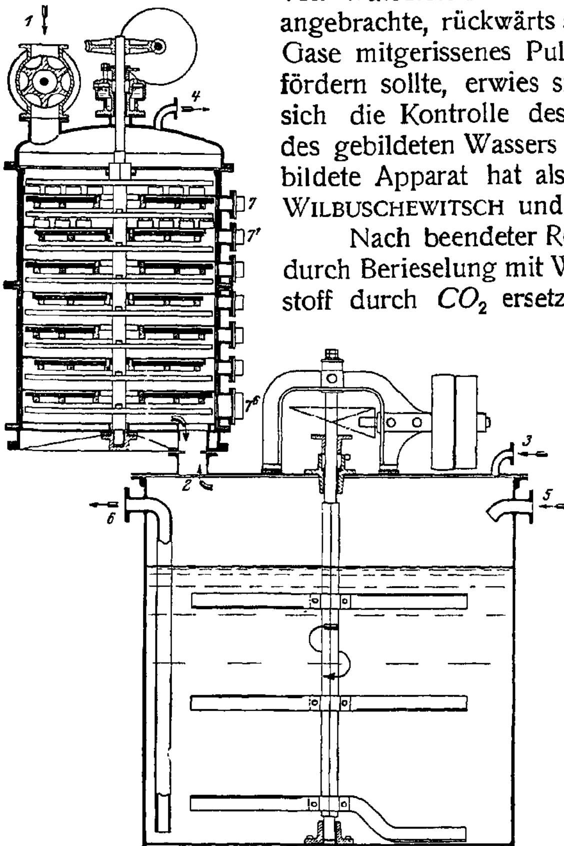


Abb. 31. Röster mit elektrischer Heizung und Aufnahmekessel von Volkmar Hänig & Co., Heidenau-Dresden.
1 Katalysatoreintritt; *2* Katalysatoraustritt und Wasserstoffeintritt; *3* Wasserstoffeintritt; *4* Wasserstoffaustritt; *5* Öleintritt; *6* Ölaustritt; *7*–*7b* Verschluß mit dahinterliegenden elektrischen Heizelementen.

2. Die Tellerröster. Diese sind den bekannten Erzröstöfen nachgebaut, bei denen das Röstgut, in diesem Falle der Katalysator, oben ununterbrochen zugeführt, durch Krähler von einem Teller auf den darunterliegenden befördert wird und unten, fertig geröstet, in unter Wasserstoffatmosphäre stehendes Öl fällt, so daß der fertige Katalysator mit Luft nicht in Berührung kommt. Die Öl-Katalysator-Mischung wird direkt in die Härtekessel gepumpt.

Die Tellerröster sind in zwei verschiedenen Ausführungen, beide

nach Angaben des Verfassers, vorhanden. Die ältere, vielfach angewandte, wird von außen mit Gas beheizt. Bei der anderen, die grundsätzlich ebenfalls schon länger bekannt (*D. R. P.* 318 177), aber erst neuerdings richtig durchkonstruiert ist, ist die Heizung nach innen verlegt und erfolgt elektrisch, wodurch eine außerordentlich gleichmäßige Temperaturverteilung im Apparat erreicht wird (Abb. 31 auf S. 173). Obwohl der Katalysator durch vorübergehende Berührung mit der Luft keineswegs unwirksam wird, wie gelegentlich behauptet worden ist, so tritt eine gewisse Schädigung desselben doch ein. Aus diesem Grunde liefern die Tellerröster, bei denen jegliche Berührung des Katalysators mit Luft wegfällt, einen besseren Katalysator als die Trommelröster.

Auch noch andere Konstruktionen von Röstern sind bekannt geworden; doch dürften die angegebenen wenigstens in Europa die verbreitetsten sein.

Die Rösttemperatur in allen diesen Röstern beträgt 450—550°, je nach Konzentration und Reinheit des Katalysators.

3. Um nicht die ganze zu härtende Ölmasse einer für die eigentliche Härtung unnötig hohen Temperatur aussetzen zu müssen, werden in einigen Fabriken die trägerfreien Katalysatoren nicht in der ganzen Ölmasse, sondern nur in einem kleinen Teile davon zum katalysierenden Metall reduziert. Hierzu dienen Apparate der gleichen Bauart wie die jeweiligen Härtungskessel, nur mit entsprechend kleineren Abmessungen. Die Reduktionstemperatur beträgt, je nach dem gewählten Katalysator, 230—280°.

Zahllos sind die bekanntgewordenen Vorschläge für den Bau der eigentlichen Härtekessel. Es ist ausgeschlossen, sie auf diesem beschränkten Raume alle auch nur zu erwähnen; es sollen darum nur einige Typen herausgehoben werden; im übrigen sei auf das am Schlusse angegebene Schrifttum verwiesen.

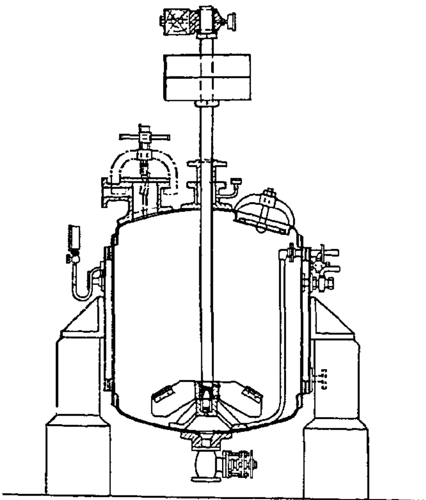


Abb. 32. Härtekessel nach NORMANN.

Die Härtekessel sind nach drei verschiedenen Grundsätzen gebaut, zwischen denen es naturgemäß allerlei Übergänge gibt. Bei allen Bauarten kommt es darauf an, eine möglichst innige Mischung von Gas, Öl und Katalysator zu erreichen.

1. Die erste Apparatur, über die durch die Patentschrift in der Öffentlichkeit etwas Genaueres bekannt wurde, aber nicht überhaupt die erste, war die von WILBUSCHEWITSCH.

Die Arbeitsweise beruht nach dem Schema von FREYSOLDT (Die dissiparische Arbeitsmethode. Berlin 1901, Abb. Tafel II) darauf, daß das Öl-Katalysator-Gemisch in einer Wasserstoffatmosphäre fein zerstäubt wird. Soweit dem Verfasser bekannt, ist diese Apparatur überall wieder verlassen oder doch wesentlich abgeändert worden.

2. Bei dem ersten Apparat NORMANNS (Abb. 32) ist der Kessel mit einem Dampfmantel versehen. Die Mischung erfolgt durch ein propellerartiges Rührwerk. Der Wasserstoff wird durch einen Kompressor fortwährend zugeführt, ein etwaiger Überschuß entweicht durch ein auf einen beliebigen Druck einstellbares Sicherheitsventil zurück in den Vorratsbehälter. In diesem Härtekessel ist die Härtungsgeschwindigkeit ziemlich genau proportional dem angewandten Druck. Diese Form des Härtekessels arbeitet gut, ist jedoch ihres hohen Kraftverbrauchs wegen verlassen worden.

3. Bei dem in Abb. 33 dargestellten Härtekessel, Bauart FRANCKE-WERKE, Bremen, wird die Mischung durch einen fortwährenden heftigen Umlauf der Öl-Katalysator-Mischung bewirkt, wobei dieses Gemisch beim jedesmaligen Wieder-

eintritt in den Härtekessel in der Wasserstoffatmosphäre durch einen Ringschlitz zerstäubt wird. Die im Kessel befindliche, ruhende Wasserstoffatmosphäre wird aus einem Hochdruckbehälter während der ganzen Härtung auf einer bestimmten Druckhöhe gehalten. Ob in der Praxis mit diesem Apparat die Härtungsgeschwindigkeit, wie zu erwarten, dieselbe Abhängigkeit vom Druck hat wie im vorigen Apparat, konnte Verfasser nicht feststellen.

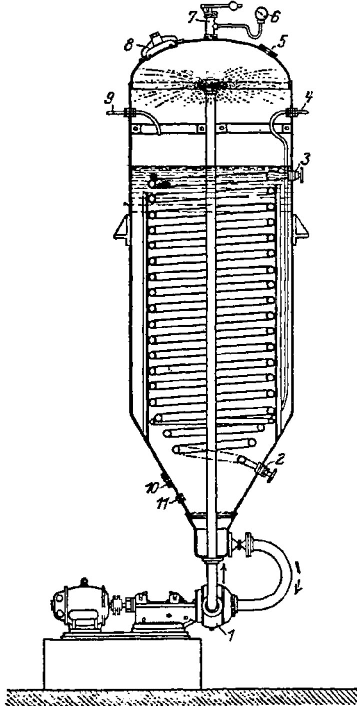


Abb. 33. Härtungskessel mit Ölumlauf, Bauart FRANCKE-WERKE, Bremen. *1* Ölumlaufpumpe; *2* Kondensat, Kühlwassereintritt; *3* Dampfeintritt; *4* H_2-Eintritt; *5* Öleintritt; *6* Manometer; *7* Sicherheitsventil; *8* Mannloch; *9* CO_2-Eintritt; *10* Thermometer; *11* Probehahn.

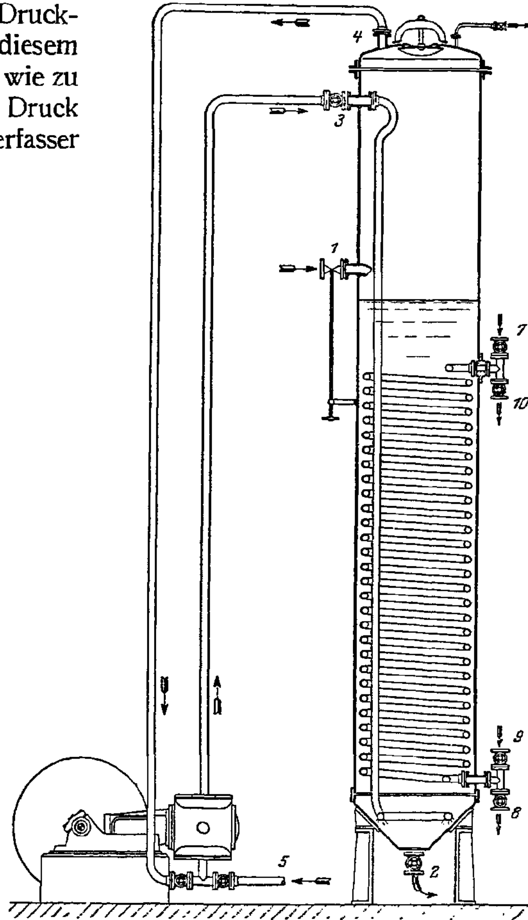


Abb. 34. Härtekessel mit Gasumlaufkompressor von VOLKMAR HÄNIG & CO., Heidenau-Dresden. *1* Öleintritt; *2* Ölaustritt; *3* Wasserstoffeintritt; *4* Wasserstoffaustritt; *5* Frisch-Wasserstoffeintritt; *6* Luftaustritt; *7* Dampfeintritt; *8* Dampfaustritt; *9* Kühlwassereintritt; *10* Kühlwasseraustritt.

4. Abb. 34. Bauart von verschiedenen Seiten unabhängig voneinander angegeben, ausgeführt unter anderen von VOLKMAR HÄNIG & CO., Heidenau. Bei diesem Kessel wird, im Gegensatz zu vorigem, nicht das Öl, sondern das Gas im Kreise herumgetrieben, wobei eine sehr innige Mischung und sehr lebhafte Gasaufnahme erfolgt. In diesem Apparat ist die Härtungsgeschwindigkeit vom Druck nur wenig abhängig, so daß es zwecklos ist, die Härtung darin unter Druck vorzunehmen. Infolgedessen können die Kessel sehr leicht gebaut sein. Mit diesem Kessel hat Verfasser bisher die besten Erfolge gehabt.

5. Ein Mittelding zwischen diesem und dem vorigen Apparat ist der Apparat der Firma BORSIG, Tegel, bei der das Öl mit Hilfe des Gases nach dem Prinzip der Mammutpumpe gefördert und mehr oder weniger zerstäubt wird.

In allen diesen Apparaten kann sowohl mit dem sog. Kieselgurkatalysator wie mit den trägerfreien Katalysatoren gearbeitet werden; gegebenenfalls muß für

die trägerfreien Katalysatoren Heißwasserheizung statt Dampfheizung angewandt werden. Nach Beendigung der Härtung wird das Fett gekühlt und durch eine Filterpresse vom Katalysator getrennt, der alsdann von neuem benutzt wird.

6. Neuerdings ist eine englische Apparatur bekanntgeworden (*Chem. Trade Journ.* **1925**, 291, s. auch *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1926**, 161), die kontinuierlich arbeiten soll in der Weise, daß das zu härtende Öl langsam über eine hohe Schicht von fest gelagerter Nickelwolle mit elektrolytisch präparierter Oberfläche rieselt. Das gehärtete Fett fließt klar ab und braucht nicht filtriert zu werden. Die Apparatur soll technisch arbeiten, doch ist über die praktische Bewährung noch nichts Sicheres bekanntgeworden.

Die schematische Abbildung einer ganzen Ölhärtungsanlage in der Ausführungsform von VOLKMAR HÄNIG & Co., Heidenau-Dresden, ist in Abb. 35 dargestellt.

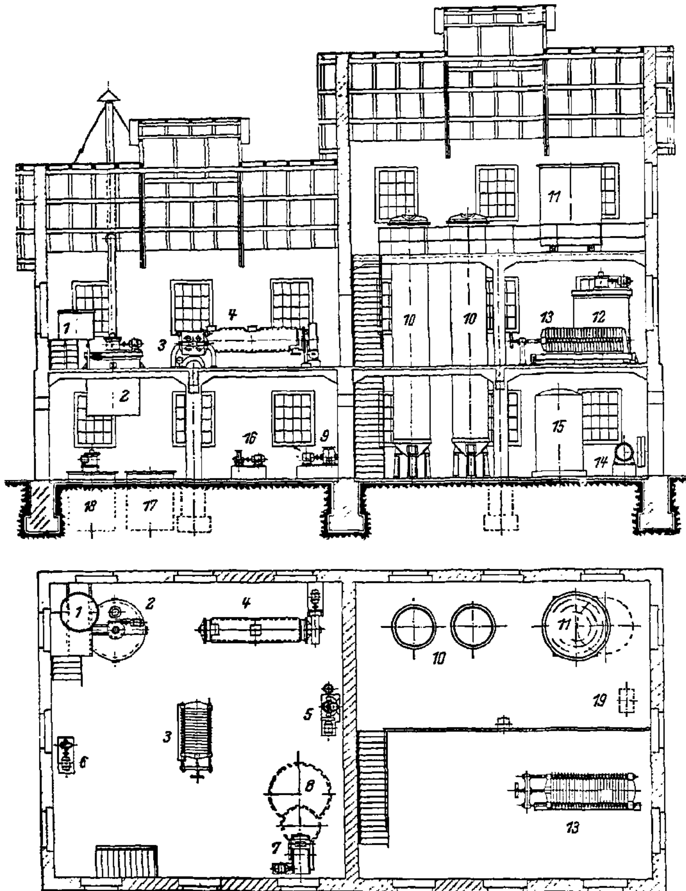


Abb. 35. Ölhärtungsanlage von VOLKMAR HÄNIG & Co., Heidenau-Dresden.
1 Nickelsulfatlösegefäß; *2* Fällungskessel; *3* Filterpresse; *4* Trockenapparat; *5* Naßluftpumpe; *6* Filterpreßpumpe; *7* Katalysatormühle; *8* Röster mit Aufnahmekessel; *9* Ölpumpe; *10* Härtekessel; *11* Kühler; *12* Zwischenkessel; *13* Filterpresse; *14* Gaskompressor; *15* Windkessel; *16* Pumpe; *17* Waschwasserkessel; *18* Lösekessel; *19* Filterpreßpumpe.

Wasserstofferzeugung. Für die Erzeugung von Wasserstoff zum Gebrauch bei der Fetthärtung haben sich zwei Verfahren eingeführt: 1. das elektrolytische, 2. das sog. „Eisenkontaktverfahren" (s. beide unter Wasserstoff). Das elektrolytische Verfahren liefert den reinsten, aber auch den teuersten Wasserstoff. Das Eisenkontaktverfahren liefert Wasserstoff mit geringen Mengen von Verunreinigungen, von denen namentlich das Kohlenoxyd störend ist. Wenn dieser Wasserstoff für Härtungszwecke geeignet sein soll, soll er nicht mehr als etwa 0,2% Kohlenoxyd enthalten. Besonderer Wert ist auf völlige Abwesenheit von Schwefelwasserstoff zu legen. Das Wasserstofferzeugungsverfahren der *BASF* (Bd. **I**, 377), die katalytische Umsetzung des im Wassergas enthaltenen Kohlenoxyds mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff an einem Eisenkatalysator, hat in der Ölhärtungsindustrie noch keinen Eingang gefunden, trotz der Billigkeit des auf diese Weise erzeugten Wasserstoffs. In anderen Hydrogenierungsindustrien, wie z. B. der Tetralinfabrikation, hat dieses Verfahren dagegen Fuß fassen können. Die Reinigung dieses Wasserstoffs ist ziemlich umständlich, und er enthält darnach immer noch einen erheblichen Prozentsatz an Stickstoff, der bei der Härtung unter Umständen als Ballast

lästig werden kann. Das Wassergas ohne weiteres zur Ölhärtung zu benutzen, wovon in verschiedenen Patentschriften die Rede ist, hat sich nicht als durchführbar erwiesen.

Der Wasserstoffverbrauch läßt sich aus der Abnahme der Jodzahl des Öles berechnen. Zur vollständigen Sättigung verbrauchen rechnungsmäßig z. B.:

1000 *kg*	Von durchschnittlicher Jodzahl	m^3 Wasserstoff
Ölsäure	89,96	85
Linolsäure	181,22	171,5
Olivenöl	80	75,8
Erdnußöl	90	85,2
Baumwollensaatöl . .	108	102,2
Kokosöl	9	8,5
Leinöl	185	175,2
Waltran	110	104

(Vgl. UBBELOHDES Handbuch IV, 1926.)

Dazu kommen der zur Katalysatorherstellung verbrauchte Wasserstoff und unvermeidliche Verluste. Nach der Erfahrung des Verfassers gebraucht man insgesamt 110—120% von der aus der erreichten Jodzahlabnahme errechneten Menge.

Eigenschaften der gehärteten Fette. Durch die Anlagerung des Wasserstoffs an die Doppelbindungen der natürlichen Öle und Fette tritt eine durchgreifende Änderung ihrer Eigenschaften ein. Von diesen ist die augenfälligste der Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, wobei man es in der Hand hat, schmalzartig weiche, talgharte oder auch stearinartig feste Fette zu erzielen, je nachdem, wie weit die Härtung fortgesetzt wird. Der Schmelzpunkt wird dabei bis zu 60—70°, je nach dem Öl, in die Höhe getrieben; bei Ricinusöl können leicht 83° erreicht werden. Die Jodzahl, die vom Gehalt des Öles an ungesättigten Bindungen abhängt, kann leicht bis auf Null heruntergearbeitet werden. Dadurch gewinnt man aus Ölen, welche nur Säuren mit 18 Atomen Kohlenstoff enthalten, wie z. B. Leinöl, fast ganz reines Tristearin. Rüböl besteht nach seiner Härtung vorwiegend aus Tribehenin und Ricinusöl aus Tri-oxystearin. Bei vorsichtiger Härtung ändert sich die Hydroxylzahl, z. B. des Ricinusöles, nicht oder nur unwesentlich (vgl. NORMANN in UBBELOHDE, Handbuch IV, 330). Trotzdem geht die purgierende Wirkung dieses Öles verloren; es ist daher unsicher, ob die purgierende Eigenschaft überhaupt mit den Hydroxylgruppen zusammenhängt oder ob diese nur infolge des weit über der Körpertemperatur liegenden *Schmelzp.* des Fettes nicht zur Wirkung kommen kann.

Gleichmäßig mit der Jodzahl sinkt auch der Brechungskoeffizient, so daß man aus diesem auf die Jodzahl schließen kann, wovon in der Technik zur schnellen Feststellung der Jodzahl Gebrauch gemacht wird. Gleichzeitig findet ein Steigen des *spez. Gew.* statt. Beim Baumwollsaatöl verschwindet die HALPHENsche Reaktion (Bd. V, 234) schon beim Beginn der Härtung vollständig, während die BAUDOUINsche Reaktion des Sesamöles nach der Härtung noch schöner hervortritt. Die Säurezahl ändert sich bei vorsichtiger Härtung höchstens um einige Zehntel einer Einheit; die Verseifungszahl erniedrigt sich geringfügig, entsprechend dem sich durch die Wasserstoffaufnahme etwas erhöhenden Molekulargewicht.

Die interessanteste Veränderung, welche durch die Härtung hervorgerufen wird, ist die Bildung von Isoölsäure, die in halbgehärteten Fetten in beträchtlicher Menge auftritt, aber bei vollständiger Härtung natürlich in Stearinsäure übergeführt wird. Sie entsteht aus Linolsäure (und auch aus höher ungesättigten Säuren) durch Absättigung allein der 9—10-Doppelbindung; sie entsteht aber außerdem interessanterweise auch in Ölen, welche keine Linolsäure enthalten, wie z. B. in synthetischem Ölsäureester. Aus den sehr bemerkenswerten Arbeiten von KAUFMANN (*B.* **60**, 50 ff. [1927]) ist zu schließen, daß bei vorsichtiger Härtung in einem Öl, welches gleichzeitig Ölsäure und Linolsäure enthält, zuerst die 9—10-Doppelbindung der Linolsäure unter Bildung von Isoölsäure und darnach erst die 9—10-Doppelbindung der Ölsäure zugleich mit der 11—12-Doppelbindung der entstandenen Isoölsäure gesättigt wird.

Die Bildung der Isoölsäure ist in der Margarineindustrie sehr willkommen, da sie die Bildung fester, aber niedrig schmelzender Fette zur Folge hat.

Daß der Genuß gehärteter Fette sowohl in hygienischer wie in physiologischer Hinsicht völlig unbedenklich ist, ist von verschiedenen Seiten durch eingehende Versuche festgestellt worden (LEHMANN, THOMS, MÜLLER, PEKELHARING). Diese Feststellung ist um so interessanter, als die in dem gehärteten Fette enthaltene Isoölsäure eine Säure ist, welche in natürlichen Fetten nicht oder nur in ganz geringfügigen Mengen vorkommt.

Der analytische Nachweis gehärteter Fette ist sehr schwierig, und das Ursprungsöl nur selten zu erkennen, da außer der Verseifungszahl alle übrigen Kennzahlen verwischt werden. Der Fachmann erkennt gehärtete Fette, wenn sie unvermischt vorliegen, vielfach an einem selbst bei sorgfältiger Raffination meist haften bleibenden oder später wieder hervortretenden eigentümlichen Geschmack, gegebenenfalls auch Geruch. Finden sich im Fette Spuren von Nickel, die sich bei der üblichen technischen Raffination nicht völlig entfernen lassen, so ist damit der Nachweis gehärteten Fettes ziemlich sicher erbracht. Dieser Nickelnachweis geschieht nach PRALL durch Auskochen des Fettes mit *konz.* Salzsäure, Eindampfen des Extraktes und Prüfen mit Dimethylglyoxim; sicherer nach NORMANN und HUGEL durch Veraschen des Fettes und darauffolgende Prüfung mit demselben Reagens (*Ztschr. angew. Chem.* **1915**, I, 40). Einen besonders empfindlichen elektrolytisch-spektroskopischen Nickelnachweis hat KAUFMANN ausgearbeitet, wonach noch $^1/_{100000}$ *mg* Nickel mit Sicherheit zu erkennen ist (*Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 1123). Sicher ist auch der Nachweis durch Abscheidung von Isoölsäure, die in halbgehärteten Fetten stets reichlich vorhanden ist, in zu Ende gehärteten Fetten allerdings fehlt. Vgl. GRÜN, Analyse. Springer, Berlin 1925, S. 371.

Anwendung finden die gehärteten Fette zum geringsten Teil in der Kerzenindustrie; in weit höherem Maße werden sie in der Seifenindustrie benutzt. Diese bevorzugt Fette von Talghärte, benutzt aber auch gelegentlich härtere. Die gehärteten Fette kommen unter verschiedenen Phantasienamen in den Handel. Talgol, Talgit, Candelit z. B. bestehen aus gehärtetem Tran, Linolit aus Leinöl. Das gehärtete Ricinusöl, welches unter den Benennungen Coryphol und Castorit in den Handel gebracht worden war, hat trotz interessanter Eigenschaften auf die Dauer keine Anwendung gefunden. Die Hauptverwendung finden die gehärteten Fette in der Speisefettindustrie. Hierzu werden im allgemeinen dieselben Öle verwandt wie für die Seifenindustrie: Trane, vornehmlich Walfischtran, sowie Pflanzenöle jeglicher Herkunft, je nach der Marktlage. Für die Speisefette werden aber selbstverständlich die besten Qualitäten ausgesucht. Gegen die Verwendung von Tran erhob sich anfänglich mancher heftige Widerspruch, der sachlich durchaus nicht berechtigt war und bald ganz überwunden wurde, wozu die Notlage des Weltkrieges besonders beitrug. Gegenwärtig ist gehärteter Tran guter Qualität ein sehr geschätztes Material für die Margarinefabrikation. Die Margarineindustrie benutzte anfänglich ebenso wie die Seifenindustrie talgharte Fette vom *Schmelzp.* 40—45°; sie ist aber in den letzten Jahren zu weicheren Fetten übergegangen, nachdem es gelungen war, die Härtung so zu leiten, daß nicht ein Gemisch von festen und flüssigen Glyceriden, sondern vorwiegend feste isoölsäurehaltige Glyceride von niedrigem *Schmelzp.* entstehen. Diese Fette sind unter der Bezeichnung „Weichfett" oder auch „Weich-Hartfett" im Handel, sie haben, meist vom *Schmelzp.* 30—32°, die sehr geschätzte Eigenschaft einer größeren Geschmeidigkeit.

Wirtschaftliches. Über die Mengen der gehärteten Fette liegen uns nur für die Zeit des Weltkrieges zuverlässige Zahlen vor. Es wurden seit Beginn der Tätigkeit des Kriegsausschusses für Öle und Fette, gegenüber einem Verbrauch an Naturfetten, gehärtet:

	Gehärtet	Naturfett		Gehärtet	Naturfett
Im Jahre 1915 . . .	4945 *t*	7695 *t*	Im Jahre 1918 . . .	15247 *t*	30448 *t*
1916 . . .	12978 *t*	43944 *t*	1919 . . .	30421 *t*	72332 *t*
1917 . . .	7714 *t*	29879 *t*			

Jetzt beträgt die Menge der gehärteten Fette in Deutschland das Vielfache der obigen Zahlen. Für die Vereinigten Staaten von Amerika liegt dem Verfasser vom Jahre 1922 die für zuverlässig anzusehende Angabe vor, daß die Leistungsfähigkeit der amerikanischen Härtereien 142000 *t* jährlich betrug, die wirkliche Leistung der letzten vorhergehenden Jahre aber nur etwa halb so groß gewesen sein sollte (s. *Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 439). Auf jeden Fall hat die Fetthärtung eine weltwirtschaftliche Bedeutung gewonnen.

Literatur: W. FAHRION, Die Härtung der Fette. Braunschweig. 1915. — J. KLIMONT, Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie. Leipzig 1916. — H. H. FRANK, Reduktions- und

Oxydationskatalysen. *Ztschr. angew. Chem.* 26, 313 [1913]. – G. MEYERHEIM, Die gehärteten Öle. Fortschritte, Chemie, Physik 1914, 293. – W. NORMANN, Die Apparatur der Fetthärtung. *Chem. Apparatur* 1925, 2 ff. – Verschiedene Verfasser: HARTMANN, MEYERHEIM, NORMANN, SCHÖNFELD, SKITA, UBBELOHDE, Die Fetthärtung, in UBBELOHDES Handbuch, IV 193–368. Leipzig 1926. – C. ELLIS, Hydrogenation of Oils. New York 1919. – E. J. LUSH, Katalytische Hydrierung. nd. Chemist chem. Manufacturer 3, 197. *W. Normann.*

Fette und Öle. Die Fette und fetten Öle pflanzlichen und tierischen Ursprungs („fette" Öle zur Unterscheidung von den ätherischen Ölen, die unter Riechstoffe abgehandelt sind) sind durch physiologische Prozesse im Pflanzen- und Tierorganismus abgelagerte Glycerinester der Fettsäuren (Triglyceride), welche stets in geringer, oft in größerer Menge andere Stoffe gelöst oder beigemengt enthalten. Man nennt sie Fette, wenn sie fest, Öle, wenn sie flüssig sind. Eine Grenze zwischen Ölen und Fetten läßt sich nicht ziehen, da manche, wie z. B. das Palmkernöl und das Cocosöl, in ihrer Heimat flüssig, in unseren Gegenden fest, also Fette sind. Die Öle der Seetiere, besonders der Seesäugetiere, nennt man auch Trane.

Historisches. In Ländern, in denen die Olive heimisch war, erkannte man die Verwendbarkeit des Olivenöls früher als die anderer Öle, da es ja beim Lagern der Oliven unter natürlichem Druck aus dem Fruchtfleisch ausfloß. Auch die Gewinnung durch Auskochen mit Wasser war naheliegend. Den Ägyptern war wahrscheinlich der Olivenbaum noch zu einer Zeit unbekannt, zu der sie bereits Sesam-, Lein-, Ricinus- und Kürbiskernöl gewannen, was auf dem Wege des Auspressens nach vorhergegangener Zerkleinerung erfolgte. Von Ägypten aus scheint sich die Kenntnis der Ölgewinnung durch Auspressen durch die Phönizier und Israeliten verbreitet zu haben. Die Zerkleinerung des Preßgutes durch Mahlgänge, die nach einer spartanischen Sage die Erfindung des Telchinen MYLAS sind, ist schon im 5. Buch MOSES (1600 v. Chr.) und in der Odyssee (1000 v. Chr.) erwähnt. Der Kollergang war den alten Römern bekannt und wurde in einer Form, die der heutigen bereits sehr ähnlich ist, von den Holländern im 17. Jahrhundert verwendet. Um das Jahr 1752 hat SMEATON Ölsaat durch zwei gußeiserne Walzen geschickt, bevor er sie unter den Kollergang brachte. Eine allgemeine Anwendung fanden Walzwerke jedoch erst zu Anfang des vorigen Jahrhunderts gleichzeitig mit ihrer Einführung in die Müllerei. Die ältesten Pressen waren Hebel- und Keilpressen. Ein wesentlicher Fortschritt in der Ölbereitung wurde erst zu Beginn des 19. Jahrhunderts durch die Einführung der hydraulischen Presse erzielt. Eine weitere Verbesserung brachten die Druckakkumulatoren (ARMSTRONG, 1843) und die kontinuierlichen Pressen (SCHNEIDER, ANDERSON).

In der Mitte des 19. Jahrhunderts entstand in der Extraktion eine neue Art der Ölgewinnung. Das erste für diesen Zweck verwendete Lösungsmittel war der Schwefelkohlenstoff, den DEISS im Jahre 1856 gleichzeitig mit einem besonderen Extraktionsapparat durch das *E. P.* 390 in die Ölindustrie einführte. Im Jahre 1861 gab er einen einfacheren Extraktionsapparat an. Die erste Extraktionsbatterie wurde von A. SEYFERTH im Jahre 1857 eingeführt. Das Jahr 1864 brachte die Verwendung des Benzins durch IRWINE, RICHARDSON und LUNDI, die seit 1866 durch HIRZEL und VOHL wesentlich gefördert wurde. Die Zahl der Apparatekonstruktionen ist groß. Als Lösungsmittel von technischer Bedeutung kamen Benzol, Trichloräthylen und vorübergehend Tetrachlorkohlenstoff hinzu.

Die Verwendung der Pflanzenöle als Nahrungsmittel, zur Körperpflege, als Brennöl in Lampen war frühzeitig bekannt. Auch von der Verwendung des Öls in der Weberei berichtet schon HOMER 900 v. Chr. Das Körperfett der Haustiere wurde in ältesten Zeiten als Zusatz zur übrigen Nahrung und zur Beleuchtung verwendet. Auch der Gebrauch des Trans zu gleichen Zwecken dürfte sehr alt sein. Die Verarbeitung des Milchfettes zu Butter bedeutete bereits einen kulturellen Fortschritt. HIPPOKRATES (377 v. Chr.) beschreibt die Buttergewinnung, und DIOSKORIDES (50 n. Chr.) erkannte, daß die beste Butter aus der fettesten Milch erhalten wird.

Vorkommen. In allen Pflanzen finden sich Öle und Fette in Form kleiner Tropfen in Zellen eingeschlossen, sowohl im Protoplasma als auch im Zellsaft verteilt. Sie sind entweder in gewissen Organen angehäuft oder im ganzen Pflanzenkörper zerstreut. Meist sind die Samen das eigentliche Fettreservoir. Sie kommen daher für die Ölgewinnung vorzugsweise in Betracht. Aus den Keimen wird z. B. das Maisöl, aus dem Fruchtfleisch Olivenöl und Palmöl gewonnen.

Auch niedere Pflanzenformen, wie z. B. die Hefe, können bedeutende Mengen Fett enthalten.

Ölgehalt der technisch wichtigsten Ölfrüchte und Ölsaaten in Prozenten:

Erdnüsse, Kerne	35–52	Hanfsaat (Früchte)	30–35
Oliven, Fruchtfleisch	50–60	Kopra	60–75
„ Kerne	etwa 12	Maiskeime	34–37
Palmfrüchte, Fruchtfleisch	34–68	Mohn	35–55
„ Kerne	29–55	Raps	34–44
Baumwollsaat, ungeschält	17–24	Ricinussaat	45–55
„ entschält	bis 41	Sesamsaat	47–57
Leinsaat	31–43	Sojabohnen	17–25

Sämtliche Körperteile der höheren Tiere sind fetthaltig. Größere zusammenhängende Partien mit Fett gefüllter Zellen, das Fettgewebe, finden sich unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, um das Herz, in der Umgebung der Nieren, in der Leber und in den Knochen. Von besonderer Bedeutung ist das mit der Milch ausgeschiedene Butterfett. Auch die niederen Tierklassen enthalten manchmal ganz ansehnliche Mengen Fett.

Fettgehalt technisch wichtiger tierischer Rohstoffe in Prozenten:

Rinderrohtalg, Nierentalg	etwa 90	Kuhmilch	1,7–6,5
„ Brusttalggewebe	etwa 65	Fischleber	20–65
Schweinerohtalg	bis 97	Walfischspeck, Rücken	bis 80
Knochen	0,5–20	„ Bauch	bis 50

Die tierischen Fette sind im lebenden Körper stets flüssig, da ihr Erstarrungspunkt unterhalb der Körpertemperatur liegt. Nach dem Tode erstarrt das Fett der Landsäugetiere und Vögel und wird schmalz- bis talgartig. Das Fett der Fische und der Seesäugetiere, das entsprechend den Lebensbedingungen dieser Tiere einen niedrigen Erstarrungspunkt hat, erstarrt nach dem Tode erst bei tieferen Temperaturen.

Bildung. Die Entstehung der Öle und Fette in den Pflanzen ist noch nicht ganz aufgeklärt; jedoch ist wahrscheinlich, daß sie von Kohlehydraten aus erfolgt. Auch über die Fettbildung im Tierkörper herrscht noch nicht völlige Klarheit. Fest steht, daß alle Nährstoffklassen, Kohlehydrate, Fette und Eiweißstoffe, zur Fettbildung herangezogen werden können und daß das mit der Nahrung aufgenommene Fett entweder direkt resorbiert oder durch die Gallensubstanz, durch Pankreas, Lipase und andere Verdauungsfermente verschieden weit abgebaut wird, worauf ein Aufbau aus den Spaltstücken erfolgt.

Die Synthese von Fetten und Ölen aus Fettsäuren und Glycerin wurde bereits mehrfach durchgeführt. (Näheres s. unter Speisefette und Speiseöle.) Sie ist, wie die gleichfalls mögliche vollständige Synthese aller Fettelemente, mithin der Fette selbst aus den Grundelementen, praktisch ohne jede Bedeutung.

Zusammensetzung. Die natürlichen Fette und Öle enthalten als Hauptbestandteil Fettsäureester des Glycerins, Glyceride, u. zw. sowohl einsäurige (Tristearin, Tripalmitin, Triolein u. s. w.), als auch, oft sogar in überwiegender Menge, mehrsäurige Triglyceride, auch gemischte Triglyceride genannt (z. B. Oleodistearin, Palmitodiolein, Caprylolauromyristin, Palmitostearoolein u. s. w.). Fast ausnahmslos sind kleinere oder größere Mengen freier Fettsäuren, die durch Zersetzung (Spaltung) entstanden sind, und eine Reihe anderer Stoffe vorhanden, deren Menge jedoch meist gering bleibt, so daß man sie nur als Begleitstoffe bezeichnen kann. Viele von ihnen sind für das eine oder andere Fett charakteristisch.

Die Anwesenheit von Cholesterin in nahezu allen tierischen, von Phytosterinen in nahezu allen pflanzlichen Fetten und Ölen wird zur Feststellung der beiden Fettarten in Fettgemischen verwertet (s. Analytisches, S. 254).

Fettsäuren. Die natürlichen Fette und Öle sind aus Fettsäuren (s. Bd. V, 257) aufgebaut, deren Kohlenstoffatomzahl im Molekül eine gerade Zahl ist. Auffallend ist, daß die Zahl 18 am häufigsten als Kohlenstoffanzahl unter den Fettsäuren vertreten ist und daß sie den Fettsäuren angehört, die am häufigsten in der Natur vorkommen: der Stearin-, Öl-, Linol-, Linolensäure, ferner von anderen wichtigen Fettsäuren der Ricinol- und der Chaulmoograsäure. Eine Ausnahme bildet unter den verbreiteten Fettsäuren nur die Palmitinsäure.

Die nachfolgenden Tabellen bringen nur diejenigen Fettsäuren, welche in den natürlichen Fetten und Ölen vorkommen. Solche, welche bisher nur in Wachsen aufgefunden wurden, werden bei diesen beschrieben.

	Formel	Mol.-Gew.	Ep °C	Schmelzp. °C	Kp °C	Neutralisationszahl	Vorkommen
Gesättigte einbasische Fettsäuren	$C_nH_{2n}O_2$						
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60,03	16,75	–	Kp_{760} 118,1	934,52	Makassaröl, Crotonöl u. a., in anoxydierten Ölen
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88,06	–19	–7,9	Kp_{749} 163,2; Kp_0 30,3	637,05	Butterfett u. a.
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116,09	–18	–1,5	Kp_{746} 205; Kp_{25} 114	483,28	
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144,13	12	16,5	Kp_{762} 236–237; Kp_{25} 139; Kp_0 88,7	389,23	Butterfett, Cocosöl u. a.
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172,16	–	31,4	Kp_{760} 270; Kp_0 116,3	325,86	
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200,19	–	44	Kp_{15} 176; Kp_0 102	280,23	Lorbeeröl, Cocosöl u. a
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228,22	–	54	Kp_{15} 196,5; Kp_0 121,5	245,81	Muskatbutter, Cocosöl u. a.
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256,25	–	62,6	Kp_{15} 215; Kp_0 138–139	218,92	Fast in allen tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284,29	–	70–71,5	Kp_{15} 232; Kp_0 154,5–155,5	197,33	
n-Eikosansäure	$C_{20}H_{40}O_2$	312,32	–	77	Kp_{760} 328 (?)	179,63	Rüböl, Rambutantalg u. s. w.
Behensäure (Arachinsäure)	$C_{22}H_{44}O_2$	340,35	–	84	Kp_{60} 306; Kp_{15-16} 262–265	164,83	Behenöl, Erdnußöl u. a.
Isobehensäure (?)	$C_{22}H_{44}O_2$	340,35	–	75	Kp_{60} 360	164,83	Erdnußöl
Lignocerinsäure	$C_{24}H_{48}O_2$	368,38	–	80,5	–	152,29	Erdnußöl, Rüböl, Ol von Adenanthera u. a.
Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_2$	396,41	–	77,8	–	141,52	Farnkrautöl, Erdnußöl
Ungesättigte einbasische Fettsäuren	$C_nH_{2n-2}O_2$						
Decensäure	$C_{10}H_{18}O_2$	170,14	–	–	Kp_{20} 165–167,5	329,77	Butterfett
Unbenannte Säure	$C_{10}H_{18}O_2$	170,14	–	–	–	329,77	Pollen von Ambrosia artemisifolia
Dodecensäure	$C_{12}H_{22}O_2$	198,17	–	–	–	283,13	Öl von Lindera obtusiloba, Butterfett.
$\Delta^{4,5}$-Tetradecensäure (Tsuzusäure)	$C_{14}H_{26}O_2$	226,20	–	–	–	248,05	Öl von Tetradenia glauca
$\Delta^{5,6}$-Tetradecensäure (Physetölsäure)	$C_{14}H_{26}O_3$	226,20	$< 0^0$	–	–	248,05	Spermöl
Lycopodiumsäure	$C_{16}H_{30}O_2$	254,24	–	–	–	220,66	Lycopodiumsporenöl
$\Delta^{9,10}$-Zoomarinsäure	$C_{16}H_{30}O_2$	254,24	–1	–1	–	220 66	Lebertran
Hexadecensäure	$C_{16}H_{30}O_2$	254,24	–	–	–	220,66	Spermöl
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282,27	4	14	Kp_{15} 232,5; $Kp_{0,25}$ 166	198,75	In fast allen Pflanzen- und Tierfetten
Petroselinsäure ($\Delta^{6,7}$-Ölsäure)	$C_{18}H_{34}O_2$	282,27	–	33–34	–	198,75	Petersiliensamen- und Efeusamenöl
Gadoleinsäure	$C_{20}H_{38}O_2$	310,30	–	24,5	–	180,79	Lebertran, Heringsöl, Waltran
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	338,34	–	31	Kp_{10} 254,5; Kp_0 179	165,81	Rüböl, Senföl u. a.
Zetoleinsäure	$C_{22}H_{42}O_3$	338,34	–	–	–	165,81	Waltran, Lebertran, Fischöle
	$C_nH_{2n-4}O_2$						
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	280,26	< -18	< -18	Kp_{15} 230–233; $Kp_{1,2}$ 190	200,20	Leinöl, Hanföl u. a.

	Formel	Mol.-Gew.	Ep °C	Schmelzp. °C	Kp °C	Neutralisationszahl	Vorkommen
Ungesättigte einbasische Fettsäuren	$C_nH_{2n-4}O_2$						
Telfairiasäure . .	$C_{18}H_{32}O_2$	280,26	6	48	–	200,20	Telfairiaöl
α-Eläostearinsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	280,26	–	48–49	–	200,20	Chinesisches Holzöl
	$C_nH_{2n-6}O_2$						
Hiragonsäure . .	$C_{16}H_{26}O_2$	250,21	–	–	–	224,24	Sardinenöl u. a.
α-Linolensäure . .	$C_{18}H_{30}O_2$	278,24	–	–	Kp_{17} 230–232	201,62	Leinöl u. a.
γ-Linolensäure . .	$C_{18}H_{30}O_2$	278,24	–	–	–	201,62	Nachtkerzenöl
Jekorinsäure . . .	$C_{18}H_{30}O_2$	278,24	–	–	–	201,62	Sardinenöl u. a.
	$C_nH_{2n-8}O_2$						
Therapinsäure . .	$C_{18}H_{28}O_2$	276,22	–	–	–	203,10	Dorschlebertran
Unbenannte Säure	$C_{18}H_{28}O_2$	276,22	–	–	–	203,10	In den meisten Tranen
	$C_nH_{2n-10}O_2$						
Unbenannte Säure	$C_{20}H_{30}O_2$	302,24	–	–	–	185,64	Sardinenöl u. a.
Clupanodonsäure	$C_{22}H_{34}O_2$	330,27	–	–	–	169,88	In den meisten Fischölen, Tranen u. s. w.
Ungesättigte Säure der Propiolsäurereihe	$C_nH_{2n-4}O_2$						
Taririnsäure . . .	$C_{18}H_{32}O_2$	280,26	–	–	–	200,20	Taririfett
Gesättigte Oxyfettsäuren, einbasisch	$C_nH_{2n}O_4$						
Dioxystearinsäure	$C_{18}H_{36}O_4$	316,29	–	141–143	–	177,40	Ricinusöl
Ungesättigte Oxyfettsäuren	$C_nH_{2n-2}O_3$						
Ricinolsäure . . .	$C_{18}H_{34}O_3$	298,27	–6 bis –10	4–5	Kp_{15} 250	187,70	Ricinusöl
Quittenölsäure . .	$C_{18}H_{34}O_3$	298,27	–	–	–	187,70	Quittensamenöl
Cyclische Säuren	$C_nH_{2n-4}O_2$						
Unbenannte Säure	$C_{14}H_{24}O_2$	224,19	–	–	–	250,27	Hydnocarpusöl
Hydnocarpussäure	$C_{16}H_{28}O_2$	252,22	–	59–60	–	222,45	Hydnocarpusöl und andere Flacourtiaceen-Öle
Chaulmoograsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	228,26	–	68,5	–	200,20	
Zweibasische Säuren	$C_nH_{2n-2}O_4$						
Unbenannte Säure	$C_{19}H_{36}O_4$	328,29	–	–	–	341,82	Japantalg
Unbenannte Säure	$C_{20}H_{38}O_4$	342,30	–	–	–	327,82	
Japansäure . . .	$C_{21}H_{40}O_4$	356,32	–	118	–	314,94	

Alkohole. Außer dem für die Fette und Öle wesentlichen Glycerin finden sich in fast allen auch andere, u. zw. unlösliche höhere Alkohole der aliphatischen und aromatischen Reihe. Sie sind in dem sog. „Unverseifbaren", meist in kleinen Mengen von einigen Zehntelprozenten, nur in Ausnahmefällen in größeren Mengen, in freiem Zustande oder verestert vorhanden.

Aliphatische Alkohole: Unbenannter Alkohol $C_{19}H_{40}O$, *Schmelzp.* 65° (Japantalg); unbenannter Alkohol $C_{20}H_{42}O$, *Schmelzp.* 83° (Weizenöl); Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, *Schmelzp.* 87,5° (Unverseifbares verschiedener Fette); Oleinalkohol, $C_{18}H_{36}O$, *Schmelzp.* 2–3° (Trane, Haifischleberöl), Zweiwertige Alkohole: Chimylalkohol, $C_{19}H_{40}O_3$, *Schmelzp.* 60–60,5°; Batylalkohol, $C_{21}H_{42}O_3$, *Schmelzp.* 69°; Selachylalkohol, $C_{21}H_{40}O_3$, *Schmelzp.* 66° (alle drei in Haifisch- und Rochenleberölen).

Cyclische Alkohole: Unbenannter Alkohol $C_{21}H_{38}O$, *Schmelzp.* 196–197° (Illipefett); unbenannter Alkohol $C_{20}H_{34}O$, *Schmelzp.* 130–133° (Samenöl von Brucea sumatrana); unbenannte Alkohole $C_{21}H_{36}O$, *Schmelzp.* 125–135°, $C_{27}H_{48}O$, *Schmelzp.* 159–160°, und $C_{31}H_{56}O$, *Schmelzp.* 186–186,5° (alle drei in Illipefett).

Cholesterin, $C_{27}H_{46}O$, s. d. Bd. III, 376; *Schmelzp.* 148°; Acetat, *Schmelzp.* 114,3–114,8° (in fast allen tierischen Fetten und Ölen); Phytosterine in fast allen pflanzlichen Fetten und Ölen, u. zw. Sitosterin, $C_{27}H_{46}O$, *Schmelzp.* 141°; Acetat, *Schmelzp.* 125,6–137° (Getreidekeimöl und in den meisten anderen Pflanzenfetten); unbenanntes Sterin $C_{27}H_{46}O$, *Schmelzp.* 186–187°; Acetat, *Schmelzp.* 223–224° (Schneeballsamenöl); Scillisterin, $C_{25}H_{42}O$, *Schmelzp.* 163–164°; Acetat, *Schmelzp.* 133–134° (Meerzwiebelsamenöl); unbenannter Alkohol $C_{32}H_{54}O$, *Schmelzp.* 99°; Acetat, *Schmelzp.* 123–124; $C_{35}H_{60}O$, *Schmelzp.* 188°; Acetat, *Schmelzp.* 223°; $C_{38}H_{68}O$, *Schmelzp.* 99°; Acetat, *Schmelzp.* 121° (alle drei im Brechnußöl); Cluytiasterin, $C_{27}H_{44}O$, *Schmelzp.* 159°; Acetat, *Schmelzp.* 139° (Cluytia similis); Brassicasterin, $C_{28}H_{46}O$, *Schmelzp.* 148°; Acetat, *Schmelzp.* 157–158° (Rüböl); Stigmasterin, $C_{30}H_{50}O$, *Schmelzp.* 169–170°; Acetat, *Schmelzp.* 141° (Calabarbohnenöl); Fungisterin, $C_{25}H_{40}O$?, *Schmelzp.* 144°; Acetat, *Schmelzp.* 158,5°; unbenannter Alkohol $C_{26}H_{40}O$, *Schmelzp.* 159°?; Ergosterin, $C_{26}H_{40}O$, *Schmelzp.* 154°(?); Acetat, *Schmelzp.* 180,5° (alle drei in Pilzölen); unbenannte Verbindung $C_{31}H_{58}O_2$, *Schmelzp.* 155° (Zuckerrübenfett); unbenannter Alkohol $C_{32}H_{54}O_2$, *Schmelzp.* 221° (Brechnußöl); Prosol, $C_{24}H_{36}O_2$, *Schmelzp.* 279° (Hirseöl); unbenannter Alkohol $C_{29}H_{45}O_2$?, *Schmelzp.* 120–122° (Zuckerrübenfett); Otobit, $C_{20}H_{20}O_4$?, *Schmelzp.* 138°, und Isootobit, $C_{20}H_{20}O_4$?, *Schmelzp.* 108° (beide im Otobafett); Phytosterolin, $C_{33}H_{56}O_6$ (Schneeballsamenöl).

Kohlenwasserstoffe, gesättigte: Pristan (Isooctadecan), $C_{18}H_{38}$, *Schmelzp.*: flüssig, Kp_{760} 296° (in Haifischleberölen); Lauran, syn. Bryonan, Petrosilan (n-Eikosan), $C_{20}H_{42}$, *Schmelzp.* 69° (Lorbeerfett, Petersilienöl); Octakosan, $C_{28}H_{58}$, *Schmelzp.* 62,5° (Chrysalidenöl); ungesättigte: unbenannter Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{48}$, *Schmelzp.* 79,5–80,5° (Reiskleienöl); Illipen, $C_{32}H_{56}$, *Schmelzp.* 64,5° (Illipefett); Spinacen, $C_{29}H_{48}$? Kp_9 260°; Squalen, $C_{30}H_{50}$, *Schmelzp.* –75° (beide in Haifischleberölen).

Phosphatide s. auch diese, u. zw. Lecithine, das sind Triglyceride mit 2 Radikalen Fettsäure und einem Phosphorsäurecholinester-Radikal.

Lipochrome, die Farbstoffe der Fette, z. B. Carotin, $C_{40}H_{56}$, *Schmelzp.* 168° (rot), und Xanthophyll, $C_{40}H_{56}O_2$, *Schmelzp.* 172° (gelb). Auch Chlorophyll findet sich in manchen Fetten und Ölen.

Als weitere Beimengungen sind Harze zu nennen und Riechstoffe, die aber zum Teil auch erst nachträglich durch Zersetzung der Fettsubstanz (Ranzigwerden) entstanden sein können.

Da die Fette und Öle im wesentlichen Ester des Glycerins mit verschiedenen Fettsäuren sind, ist die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften fast ausschließlich durch die Fettsäuren verursacht, durch deren chemische und physikalische Verschiedenheit, das gegenseitige Mengenverhältnis, die Art, wie sie mit dem Glycerin in Verbindung stehen, ob sie mit diesem einsäurige oder gemischtsäurige Glyceride bilden. Niedrigmolekulare und viele ungesättigte Fettsäuren bewirken einen niedrigen *Schmelzp.*, ungesättigte mit mehreren Doppelbindungen schaffen die Trockenfähigkeit, Oxyfettsäuren machen die Öle für bestimmte Zwecke wertvoll.

Durch die Einwirkung von Luft, Licht, Feuchtigkeit, Wärme sowie durch die Tätigkeit von Mikroorganismen, aber auch durch nur einige dieser Ursachen vollzieht sich eine chemische Veränderung der Fette, hauptsächlich eine Spaltung in Fettsäure und Glycerin und eine Oxydation, die die Bildung mannigfaltiger Abbauprodukte zur weiteren Folge hat. Soweit diese sich durch unangenehmen Geruch und Geschmack bemerkbar machen, spricht man vom Ranzigwerden der Fette. (Näheres hierüber unter Speisefette und -Öle. Die Veredlung so entwerteter Öle durch Entfernung der freien Fettsäuren und der anderen Verunreinigungen s. auch S. 217).

Verwendung. Die meisten Fette und Öle können im natürlichen oder gereinigten Zustande der Ernährung dienen. In großen Mengen werden hierzu herangezogen: Rindertalg, Schweinefett, Fischöle und Trane, beide auch gehärtet, Oliven-, Baumwollsaat-, Mais-, Soja-, Erdnuß-, Sesam-, Sonnenblumen-, Palm-, Cocos-, Palmkernöl u. a. Das Butterfett nimmt durch die Form, in der es verwendet wird, eine besondere Stellung ein. Zur Herstellung butterähnlicher Produkte werden auch die meisten der genannten Fette und Öle herangezogen (s. Speisefette und Speiseöle). Die wichtigsten Seifenfette sind Rindertalg, Schweinefett, Knochenfett, Oliven-, Erdnuß-, Baumwollsaat-, Sesam-, Cocos-, Palmkern-, Lein-, Hanf-, Fischöle und Trane. Zur Herstellung von technischen Fettsäuren für die Kerzenfabrikation (Stearin) und die Textilindustrie (Olein, auch in der Seifenfabrikation verwendet) dienen Talg, Knochenfett, Palmöl, gehärteter Tran u. s. w. Andere wichtige Textilöle sind Olivenöl und Ricinusöl. In der Gerberei werden vor allem Fischöle und Trane, aber auch Talg, Pferdefett u. a., zur Bereitung von Firnis, Lacken und Malerfarben Leinöl, Holzöl, Mohnöl, Nußöl u. a.

verwendet. Das wichtigste Öl für die Linoleum- und die Wachstuchfabrikation ist das Leinöl. Als Beleuchtungsmittel spielen die Öle eine immer geringer werdende Rolle. Es wären vor allem Oliven- und Rüböl, Robben- und Walfischtran zu nennen. Als Schmieröle verwendet man Ricinusöl, auch Olivenöl, Rüböl u. a., aber vielfach nur in Mischung mit Mineralölen. Ein geschätztes Schmieröl für Präzisionsmaschinen ist das Knochenöl. Zur Herstellung von Kautschukersatzstoffen dienen hauptsächlich Rüböl und Ricinusöl. Therapeutisch verwendet werden Ricinusöl, Crotonöl, Curcasöl, Chaulmoograöl, Dorschlebertran, Olivenöl, Mandelöl, Kakaobutter, Schweinefett.

I. Gewinnung der Pflanzenöle und -fette.

Die meisten Öle, die fabrikmäßig gewonnen werden, sind Samenöle. Die Ölgewinnung aus Ölsaaten steht daher an erster Stelle vor der aus dem Fruchtfleisch von Ölfrüchten. Die Bezugsmöglichkeiten für die Ölsaaten sind, da sie von den Ernteverhältnissen und von der Marktlage abhängig sind, schwankend. Andererseits ist es aber wünschenswert, daß die Fabriken während des ganzen Jahres regelmäßig arbeiten können. Deshalb ist es notwendig, daß ein Vorrat von Rohmaterial den täglichen Bedarf, unabhängig von der Zufuhr und von der Jahreszeit, deckt.

Lagerung und Reinigung der Ölsaaten.

Magazine für Ölsaaten. Um ein möglichst gutes Endprodukt zu erhalten, muß schon in den Lagerräumen auf die Eigenart der Ölsaaten Rücksicht genommen werden. Die Haltbarkeit der pflanzlichen Rohprodukte der Fett- und Ölindustrie ist zwar größer als die der tierischen, und die der Ölsamen größer als die der Ölfrüchte. Trotzdem ist sie nicht unbegrenzt. Feuchtigkeit und Wärme können die Saat zum Keimen bringen und gemeinsam mit dem Sauerstoff der Luft chemische Veränderungen der Bestandteile des Saatkorns bewirken. Diese Vorgänge sind mit Wärmeentwicklung verbunden und rufen eine Selbsterwärmung, das sog. Verbrühen der Ölsaat, hervor. Die Neigung der Saat hierzu ist umso größer, je leichter oxydierbar das in ihr enthaltene Öl ist. Auch wirkt Schimmelbildung auf die Qualität des Öles ungünstig ein und bewirkt ein Muffigwerden.

Frisch geerntete Saat hat einen Feuchtigkeitsgehalt, der allmählich abnimmt und erst nach längerer Zeit konstant wird. Die Saat darf daher, um den erwähnten schädlichen Einfluß der Feuchtigkeit zu verhüten, nur in genügend naturtrockenem Zustande eingelagert werden, oder sie muß vor der Einlagerung über eine Trockenanlage geführt werden, z. B. über Bandtrockner der MIAG, MÜHLENBAU UND INDUSTRIE A. G., Braunschweig.

Es gibt 2 Grundtypen für die Vorratsräume für Ölsaaten, die Bodenspeicher und die Silos. Sie beruhen auf entgegengesetzten Prinzipien. Bei den Bodenspeichern hat die Luft reichlich Zutritt und kann etwa entstehender Temperaturerhöhung entgegenwirken, die Silos schließen die Saat von der Luft ab und verhüten dadurch von vornherein Vorgänge, die die Temperaturerhöhung bewirken könnten.

Die Bodenspeicher oder Schüttböden sind 5–6stöckige Lagerhäuser. Jedes Stockwerk bildet einen einzigen ungeteilten Raum. Unter dem die Wärme schlecht leitenden Dach sind vergitterte Luftlöcher angebracht; die Fenster sind möglichst zahlreich.

Die Saat wird entweder lose oder in Säcken gelagert. Je feuchter die Saat ist, desto weniger hoch darf die Schüttung sein. Ganz frische Saat wird daher nur einige Zentimeter hoch geschüttet, während man bei gut trockener Saat bis zu 1 *m* gehen kann. In Säcken darf die Lagerung viel höher sein, da zwischen den Säcken eine Luftzirkulation möglich ist, die sich umso leichter abspielt, je großstückiger das Material ist. Daher können Erdnüsse, Palmkerne, Kopra u. s. w. bis zu 10 *m* hoch gelagert werden; Sesamsaat aber z. B., deren Korngröße sehr gering ist, duldet keine hohe Aufschüttung.

Zum Zwecke des Nachtrocknens, aber auch bei trockener Saat, ist ein häufiges Lüften durch Wenden (Umstechen) von Hand aus, zweckmäßiger aber mechanisch durch Rieselvorrichtungen erforderlich. Diese bestehen aus Öffnungen von 3–4 *cm* Durchmesser, die in den Schüttböden in einer Entfernung von 30–50 *cm* voneinander angebracht sind und durch Schieber reihenweise geschlossen und geöffnet werden können. Unterhalb jeder Öffnung ist ein kegelförmiges Spritzdach, auf welches die Körner nach allen Richtungen hin verspritzend fallen. So kommen sie mit Luft reichlich in

Berührung und wandern dabei von einem Stockwerk in das andere. Vom untersten werden sie mittels Transportvorrichtungen (Schnecken und Elevatoren) in das oberste Stockwerk zurückbefördert.

Die Vorteile der Bodenspeicher sind die gründliche Durchlüftung und Entfeuchtung, die gute Übersicht, die krank gewordene Partien leicht erkennen läßt, und die leichte Zugänglichkeit einzelner Saatpartien. Dagegen wird der Raum schlecht ausgenutzt. Auch ist es schwierig, Insekten und Nagetiere fernzuhalten.

Die Silospeicher, denen diese Nachteile fehlen, sind hohe Schächte von 4- oder 6-eckigem Querschnitt aus Holz, Mauerwerk oder Eisenbeton oder von rundem Querschnitt aus Stahlblech. Letztere, in Amerika und in England vorherrschend, werden in neuerer Zeit auch auf dem europäischen Kontinent häufiger gebaut.

Die Entleerung der Silos erfolgt von der Sohle aus, die entweder horizontal oder konisch gestaltet ist. Erstere Form gestattet eine leichte Reparatur, letztere erleichtert die Entleerung. Die Silos ermöglichen in der Regel weder einen Zutritt der Luft noch eine Entfernung der Feuchtigkeit. Es muß daher genügend trockene Saat eingelagert werden. Eine Art Umwenden kann jedoch durchgeführt werden, wenn man die Zellen unten entleert und die Saat mittels Transportbänder und Elevatoren in andere Zellen führt.

Bei den Suko-Silos, Silos mit Zellenlüftung der Firma SCHULZ & KLING, München, sind an den Innenwandungen in bestimmten Höhenabständen Rippendächer angebracht. Durch die Böschung der Ölsaat bilden sich unter ihnen waagrechte Luftkanäle. Senkrechte Luftschächte vervollständigen die Möglichkeit der Luftzirkulation.

Mechanische Fördervorrichtungen werden in Ölfabriken in großem Maßstabe gebraucht: zum Transport in die Speicher und aus den Speichern, zum Umlagern in den Speichern, zur Beförderung zu den Reinigungsmaschinen, zu den Zerkleinerungsmaschinen, zum Transport der zerkleinerten Saat zu den Pressen, der Preßkuchen von den Pressen zum Kuchenbrecher und so fort.

Zur horizontalen Förderung dienen: 1. Förderschnecken oder Förderschrauben; 2. Förderbänder oder Fördergurte; 3. Wippen oder Förderrinnen; 4. Kratzenförderer; zur Auf- oder Abwärtsbewegung: 1. Elevatoren oder Becherwerke; 2. pneumatische Förderung; 3. Fallrohre; 4. Rutschen.

Reinigung der Ölsaaten. Je reiner die in den weiteren Verarbeitungsprozeß eintretende Saat ist, desto besser wird die Qualität des Öles. Wohl lassen sich manche Geruchs- und Farbstoffe sowie andere Fremdstoffe, die aus Verunreinigungen der Saat stammen, durch die später zu besprechenden Raffinationsmethoden aus dem Öl entfernen. Eine Qualitätsverschlechterung aber, die z. B. durch Verunreinigung einer Leinsaat durch Rapssaat entstanden ist, also eine Verminderung der Trockenkraft des Leinöls, läßt sich nachher nicht mehr gutmachen.

Durch gute Reinigung der Saat wird auch die Qualität der Kuchen verbessert und die Ölausbeute erhöht, da z. B. erdige Bestandteile beim Pressen hinderlich sein können. Auch wird der Verschleiß der Maschinen durch die Entfernung von Erde, Steinen und Eisenstücken verringert.

Die Abmachungen über die erlaubte Menge von Verunreinigungen (Franchisen) schwanken je nach der Saat und sind an den verschiedenen Handelsplätzen verschieden.

Die Verunreinigungen können sein: 1. nicht ölhaltige Verunreinigungen, 2. ölhaltige, doch artfremde Saat. Diese wird in den meisten Fällen mit dem halben Preise bezahlt.

Saaten, die zur Speiseölgewinnung bestimmt sind, müssen besonders sorgfältig gereinigt werden, sie dürfen z. B. giftige Fremdsaaten nicht enthalten.

Zur Saatreinigung dienen Siebapparate, Ventilatoren, Trieure, Bürstapparate und Magnetapparate.

Die Siebapparate entfernen diejenigen Verunreinigungen, die sich in der Größe vom Saatgut unterscheiden. Sie sind entweder rotierende Siebe oder Plansiebe. Vollkommen ist allerdings diese Reinigung nie, da staubförmige Verunreinigungen manchmal fest an den Körnern haften und länglich geformte, wenn auch große, leicht mit ihrer Schmalseite durch die Maschen der Siebe fallen.

Die rotierenden Siebe haben 4-, 6-, 8eckigen oder runden Querschnitt. Sie sind zylindrisch oder konisch geformt, liegen im ersten Falle sanft geneigt, im zweiten horizontal. Die zu reinigende Saat tritt beim oberen bzw. schmäleren Ende ein, passiert bis zur halben Länge des Siebapparates oder bis zu einem Drittel desselben eine feinmaschige Siebfläche, gibt dabei die staubförmigen Verunreinigungen ab, hierauf eine grobmaschige, durch welche die Saatkörner durchfallen, während die grobstückigen Verunreinigungen, wie Steine, Stengel, Kapseln u. s. w., das Rotationssieb am unteren

bzw. breiteren Ende verlassen. Statt durch ein Sieb mit verschiedenen Maschengrößen, wird die Reinigung oft durch eine Reihe von Rotationssieben vorgenommen, von denen jedes eine einheitliche Maschengröße hat. Am häufigsten werden Sechskantsiebe angewendet (vgl. die Abb. 106; Bd. III, 340). Die Siebflächen selbst können Drahtgewebe, Drahtgeflechte oder gelochte Bleche sein.

Die sog. Zentrifugalsichter haben eine besondere rascher rotierende Welle mit Schlagarmen, die die Saat gegen die Siebwand schleudern und dadurch eine Abtrennung der fester sitzenden Verunreinigungen bewirken.

Man rechnet für Ölsaaten mittlerer Korngröße, z. B. Leinsaat oder großkörnigen Raps, mit 0,5 m^2 Siebfläche für den Staubdurchfall und 0,2 m^2 für den Saatdurchfall für 100 *kg* in der Stunde zu reinigende Saatmenge.

Zu den Rotationssieben muß man auch die Siebschnecken rechnen. Sie sind Förderschnecken, deren Rinne aus gelochtem Blech hergestellt ist. Unterhalb und parallel zu dieser liegt eine gewöhnliche Förderschnecke, die den Abtransport des Staubes besorgt.

Die Plan-, Flach- oder Schüttelsiebe sind rechteckige, schwach geneigte Rahmen aus Holz oder Eisen, über welche das Drahtgewebe gespannt ist und die durch Exzenter eine Hin- und Herbewegung in der Längsrichtung erhalten. Sie sind meist paarweise über- oder hintereinander angeordnet. Durch verschiedene Maschengröße wird erreicht, daß das obere Sieb die groben Verunreinigungen, den sog. Überschlag, zurückhält und fortführt, das untere den Staub durchläßt und die gereinigte Saat fortführt (Abb. 36).

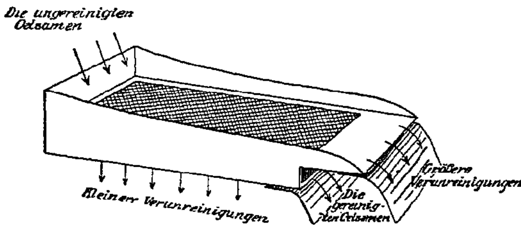


Abb. 36. Schema eines doppelten Plansiebes nach UBBELOHDE.

Die Plansiebe arbeiten wirtschaftlicher als die Rotationssiebe, weil bei ihnen stets die ganze Fläche in Tätigkeit ist. Daher sind für 100 *kg* Stundenleistung nur 0,1 m^2 für den Saatdurchfall und 0,2 m^2 für den Staubdurchfall notwendig. Der Kraftbedarf ist dagegen größer.

Siebapparate kommen auch im weiteren Verlaufe der Saatverarbeitung und Ölgewinnung zur Anwendung, z. B. bei Schälmaschinen verschiedener Saaten, zum Sortieren der Kuchenmehle. Rotations- und Plansiebe sind oft miteinander, auch häufig mit der folgenden Art von Reinigungsvorrichtungen, den Ventilatoren, Windsichtern, vereinigt.

Die Ventilatoren, Windsichter, trennen das Saatgut nach der verschiedenen Schwere.

Die von der Schmalseite des Siebes oder von einer eigenen Aufgabevorrichtung fallende Saat wird seitlich von einem Windstrom getroffen (Abb. 37). Staub, Schalenteilchen, Stengel, taube Körner u. s. w. werden am weitesten getrieben und von dem Luftstrom in eine eigene Staubkammer *c* geführt. Steine, Eisenteile u. a. fallen senkrecht herab nach *a*, die Körner selbst nehmen eine Mittellage ein (*b*). Diese Vorrichtung wird vielfach, z. B. bei Cottonsaat, auch zum Trennen der Schalen von den entschälten Samen gebraucht.

Die Trieure trennen das aufgegebene Gut nach der Form. Sie können also längliche Samen, z. B. Leinsaat, von rundlichen, z. B. Raps, und von kugeligen Verunreinigungen trennen oder rundliche Saatkörner von länglichen Verunreinigungen, selbst wenn die Korngröße und das Gewicht ungefähr das gleiche ist (vgl. Getreide und seine Verarbeitung).

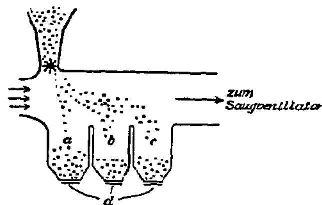


Abb. 37. Schema der Reinigung mit Saugventilator nach UBBELOHDE.

Magnetapparate. Eisenteile können auf mannigfache Art in die Saat gekommen sein und müssen entfernt werden, bevor das Material durch die Zerkleinerungsmaschinen geht, die sie beschädigen könnten. Auch könnten sie, wenn sie den Weg bis in die Preßkuchen finden würden, bei der Verfütterung Schaden anrichten.

Größere Eisenstücke, wie Hufnägel, Schrauben u. s. w., werden meist schon auf den Schüttelsieben zurückgehalten, kleinere entfernt man durch Magnetapparate, die gewöhnlich an das Plansieb angeschlossen werden.

Sie können aus einer Reihe von Hufeisenmagneten gebildet sein. Die Pole dieser Magnete bilden eine schiefe Ebene, über welche die Saat, das Eisen zurücklassend, herabgleitet, oder es sind walzenförmige Elektromagnete mit Kupferspulen. Die angezogenen Eisenteile rutschen dabei nach unten, behindern also nicht die weitere Gutzufuhr.

Bei einer anderen Form der Eisenausscheider befindet sich ein feststehender Elektromagnet von halbzylindrischer Form in einem Messingmantel, der sich langsam dreht. Aus dem über die Messingtrommel fallenden Gut werden die Eisenteile von dem darunter liegenden Magneten ange-

zogen, bei der Drehung der Trommel von dieser aus dem Magnetfeld herausgetragen und an der hinteren Seite der Trommel abgeschüttet (Abb. 38).

Bürstmaschinen beseitigen die Verunreinigungen, die so fest am Saatkorn ansitzen, daß sie nicht freiwillig abfallen, also durch Siebe und durch Windsichter nicht ohne weiteres abgesondert werden können. Es sind dies außer Staub und Schmutz auch die für das Öl schädlichen Spaltpilze. Die Bürsten werden aus Pflanzenfaser (Indiafaser) hergestellt, da tierische Haare zu weich sind, Draht die Samen beschädigen würde. Durch einen seitlichen Trichter gelangt die Saat in den konisch ausgebildeten Reinigungszylinder von gelochtem Blech, in welchem sich eine stehende Welle mit 4 Bürstenflügeln dreht. Diese Flügel, welche den Zylinder in seiner ganzen Höhe bestreichen, sind an Gelenken derart aufgehängt, daß sie durch die Zentrifugalkraft selbsttätig nach außen an die Trommel gedrückt werden. Die einfließende Saat wird von den Flügeln ergriffen und, indem sie spiralförmig an der Trommel abwärts gleitet, von den Bürsten kräftig von allen Seiten bearbeitet. Ein Ventilator saugt die Luft und dadurch auch die losgelösten Staubteilchen u. s. w. durch die Siebtrommel ab und führt sie durch ein senkrechtes Holzrohr in eine Staubkammer.

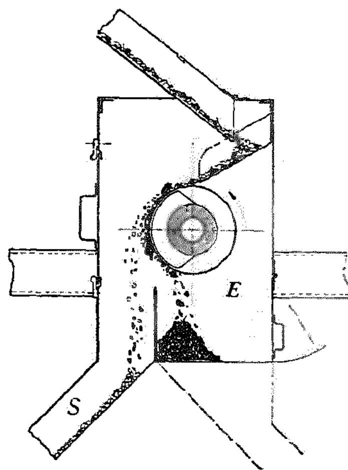


Abb. 38. Schema des elektromagnetischen Eisenabscheiders der MIAG, MÜHLENBAU UND INDUSTRIE A. G., Braunschweig. *E* Eisen; *S* Saat.

Bürstenschnecken vereinigen die Wirkung einer liegenden Bürstmaschine mit der einer Förderschnecke und einer Siebschnecke.

Zerkleinerungsvorrichtungen.

Ob das Öl aus dem Fruchtfleisch oder aus dem Samen, ob es durch Pressen oder durch Extraktion gewonnen werden soll, immer müssen die das Öl oder Fett einschließenden Zellen geöffnet werden, um eine möglichst vollständige Ausbeute zu geben. Die Anforderungen, die an die Zerkleinerungsmaschinen gestellt werden, sind je nach der Beschaffenheit des zu zerkleinernden Materials sehr verschieden. Ölfrüchte werden sich leicht zerquetschen lassen, Saaten haben meist eine harte, manche eine elastische, manche eine spröde Schale. Die Zerkleinerung soll nicht zu weit gehen, damit das Öl nicht vorzeitig austritt, kein Zusammenballen des zerkleinerten Gutes stattfindet und während des Preßvorganges eine gewisse Filtrationsfähigkeit vorhanden bleibt, damit ferner sich bei der Extraktion die Extraktionsflüssigkeit nicht durch das zu fein gemahlene Gut Wege bahnt und einen Teil der Masse unberührt läßt. Die noch ölhaltigen Abfälle der Fabrikation, die sog. Kuchenschnitzel, und die Kuchen selbst, mögen sie einer nochmaligen Pressung unterzogen werden oder in Form von Kuchenmehl dem Verbrauch als Dünge- oder Futtermittel übergeben werden, werden gleichfalls zerkleinert.

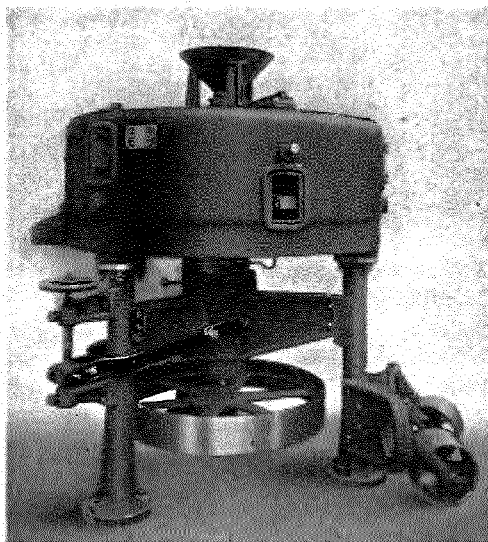


Abb. 39. Mahlgang (Schälgang) der HARBURGER EISEN- UND BRONZEWERKE A. G., Harburg a. d. Elbe.

Manche Ölsaaten werden vor dem Pressen auf Schälmaschinen, die gleichfalls den Zerkleinerungsmaschinen zuzuzählen sind, von den Schalen (Hülsen) befreit (s. auch die Besprechung der betreffenden Saaten).

Die Zerkleinerungsvorrichtungen sind: 1. Mahlgänge, 2. Kollergänge, 3. Walzwerke, 4. Schleudermühlen, 5. Schlagkreuzmühlen. Stampf- oder Schlagwerke seien nur dem Namen nach erwähnt; man findet sie im modernen Ölbetrieb nicht mehr.

1. Die Mahlgänge (Abb. 39) werden zum Zerkleinern von Ölkuchen und zum Schälen (Enthülsen) von Sonnenblumensaat u. dgl. verwendet.

Sie bestehen aus 2 zylindrischen Steinen, horizontalen Scheiben, von denen die untere oder obere festliegt, die andere sich mit 120–150 Umdrehungen in der Minute dreht. Die Scheiben bestehen aus einem Material, welches sich nicht glatt reibt, aus Sandstein, Basalt, Süßwasserquarz („französische Steine"), und sind an ihrer Arbeitsseite durch die nach bestimmter Anordnung verteilten sog. „Hauschläge" und „Sprengschläge" gerauht. Letztere, auch „Schärfe" genannt, vollführen das Zerdrücken und Zerreiben, die ersteren die Fortbewegung des zerkleinerten Materials nach außen. Der Antrieb erfolgt von unten aus, wenn also der Oberstein beweglich ist, durch den Unterstein mittels einer stählernen Welle, die in einem Bronzelager läuft. Die Entfernung der Steine ist durch eine Schraubenspindel regulierbar und wird nach dem Grade der gewünschten Zerkleinerung eingestellt. Werden die Mahlgänge als Schälmaschinen verwendet, so ist die Entfernung so groß, daß die Kerne eben erfaßt werden. Die Steine sind von einem Schutzmantel umgeben. Die Einschüttung erfolgt von oben aus durch die Mitte des Obersteines.

2. Der Kollergang liefert ein weichgriffiges Produkt; doch wird mehrfach behauptet, daß in ihm die Art der Zerkleinerung durch die stärkere Emulgierung des Öles mit den schleimartigen Bestandteilen des Mahlgutes oder durch die besondere Struktur des zerkleinerten Materials einen ungünstigen Einfluß auf die Ölausbeute habe. Für die Zerkleinerung von Kuchenschnitzeln oder auch ganzer Kuchen leistet er sehr gute Dienste.

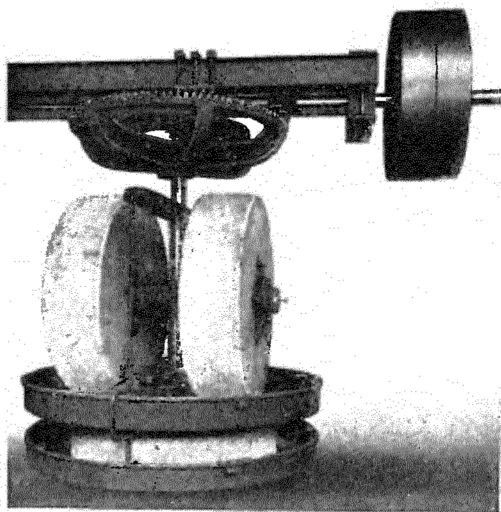


Abb. 40. Kollergang der Harburger Eisen- und Bronzewerke A. G., Harburg a. d. Elbe.

Zwei mühlsteinförmige Walzen (Läufer oder Laufsteine) aus Granit, Quarz oder Sandstein bewegen sich auf einer Grundplatte (Bodenstein) aus gleichem Material oder aus Hartguß im Kreis um eine Königswelle. Da in derselben Zeit, in der die Mittellinie der Zylinderfläche über die Grundplatte rollt, ein Punkt des äußeren Teiles der Zylinderfläche einen größeren, ein Punkt des inneren Teiles einen kleineren Weg zurückzulegen hat, findet außen ein Vorwärtsgleiten, innen ein Zurückbleiben statt (Abb. 40).

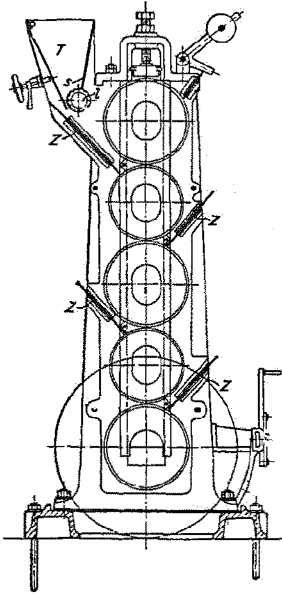
Das Mahlgut wird also gleichzeitig zerdrückt und zerrieben. Die Läufer stehen von der Königswelle ungleich weit ab und treffen daher das Mahlgut nicht an denselben Stellen. Der Boden ist von einem Trog umfaßt, der rostartige Siebe enthält. Zwei Schaber laufen stets mit und sind so gestellt, daß der eine das Mahlgut beständig auf diese Siebe bringt, der andere die Teile, welche noch zu groß sind, um durch das Sieb zu fallen, wieder unter die Steine führt. Das Mahlgut wird von der Mitte aus zugeführt.

3. Walzwerke. Bei gleicher Geschwindigkeit der Walzen üben sie eine quetschende, bei verschiedener (Differentialwalzenstühle) eine reibende, mahlende und zerreißende Wirkung aus. Wird hierbei der Abstand der Walzen so gewählt, daß die Zerkleinerung nicht zu weit geht, so erhält das Material ein blätteriges Gefüge, was für eine nachfolgende Extraktion erwünscht ist.

Eine ähnliche Wirkung tritt auf, wenn Walzen durch Reibung von anderen Walzen mitgenommen werden, da infolge des Widerstandes des Saatgutes die mitgenommenen Walzen in der Bewegung etwas zurückbleiben.

Samen mit rauher Oberfläche werden leichter in die Walzen eingezogen als glatte. Für solche und für großkörnige Samen haben daher die Walzen eine rauhe Oberfläche. Eine noch bessere Wirkung erzielt man durch geriffelte Walzen. Die Riffeln sind parallel, schräg zulaufend. Da die Drehungsrichtungen benachbarter Walzen einander entgegengesetzt sind, die Windungslage der Riffeln aber auf beiden die gleiche ist, kreuzen sich die Riffeln bei der Bewegung. Es wird so die zer-

kleinernde Wirkung der Walzen durch ein Schneiden und Abscheren verstärkt. In noch größerem Maßstabe erfüllen gezahnte oder Stachelwalzen diese Aufgaben, die aber nur zur Vorzerkleinerung von ganz grobstückigem Material, z. B. von Preßkuchen, verwendet werden. Die Walzwerke bestehen, die für kleinkörniges Mahlgut, wie Leinsaat, Raps, Sesam, Mohn ausgenommen, stets aus einer Kombination der genannten Walzenarten.



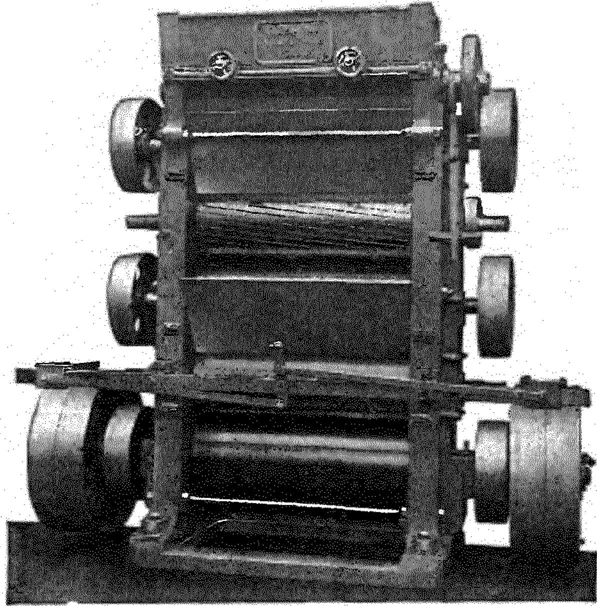


Abb. 41 und 42. Angloamerikanischer Fünfwalzenstuhl.

Die angloamerikanischen Walzenstühle bestehen aus 3, 5 oder 7, meistens jedoch aus 5 übereinander liegenden Walzen (Abb. 41 und 42). Der Antrieb erfolgt auf die untersten Walzen, u. zw. beiderseitig von einer mehreren Walzenstühlen gemeinsamen Transmission aus oder mit unmittelbarem Einzelantrieb durch Elektromotor unter Zwischenschaltung von Zahnrad- oder Schneckenradübersetzung (FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G.). Diese letztere Anordnung gestattet Aufstellung in engen, niederen Räumen und ermöglicht, die Beanspruchung jedes einzelnen Walzenstuhls am Ampèremeter zu überwachen. Die Übertragung der Bewegung auf die anderen Walzen erfolgt durch Riemen oder Zahnräder. Meistens setzt die unterste Walze auf jeder Seite durch einen Riemen die 3. Walze, durch einen 2. Riemen die 5. Walze in Bewegung. Die 2. und 4. Walze werden durch Reibung mitgenommen. Die Walzen haben entweder alle denselben Durchmesser, oder die 2. und 4. haben einen kleineren. Die unterste Walze dreht sich in ortsfesten Lagern, die in den letzten Jahren als Rollenlager ausgeführt werden, während die übrigen Walzen verschiebbar angeordnet sind und durch ihr Eigengewicht sowie durch regelbaren, auf die Lager wirkenden Federdruck aufeinandergepreßt werden. So können sie sich heben, wenn harte Fremdkörper oder zu große Mengen Mahlgut in die Maschine geraten.

Das Mahlgut fällt aus einem Trichter *T* (vgl. Abb. 41) zunächst auf die geriffelte Speisewalze *l* oder, besonders bei gröberer Saat, auf ein Schüttelwerk. Von der Verteilungswalze aus fällt es über ein Zuführungsblech *Z* zwischen die beiden oberen Walzen, dann auf der anderen Seite über ein zweites Zuführungsblech zwischen die zweite und dritte Walze und setzt so den Zickzackweg durch sämtliche Walzen fort. Die Zuführungsbleche dienen gleichzeitig als Abstreifbleche für das hängenbleibende Saatmehl und werden mittels Kniehebels und Gegengewichte an die Walzen angedrückt. Um Verluste an Material zu verhindern, wird der ganze Walzenstuhl mit Verkleidungsblechen versehen. Abnehmbare Seitenbalken ermöglichen, jede Walze einzeln herauszunehmen, wenn z. B. ein Nachschleifen notwendig sein sollte.

Man rechnet bei einem der gebräuchlichen Fünfwalzenstühle (Walzendurchmesser 400–450 *mm*, Länge 1000–1200 *mm*) z. B. mit 25 *t* Leinsaat, dagegen mit 40 *t* geschälter Sonnenblumensaat in 24 Stunden. Der Kraftbedarf für einen Walzenstuhl von diesen Abmessungen ist etwa 15–18 *PS*.

Während bei den angloamerikanischen Walzenstühlen nur glatte oder geriffelte Walzen vorkommen, können die paarigen Walzen auch gezahnte Walzen und Stachelwalzen zur Vorzerkleinerung von grobstückigem Material haben oder ausschließlich aus solchen bestehen. Diese Walzen sind aus gußeisernen Scheiben zusammengesetzt, die auf eine Achse aufgezogen sind und leicht ausgewechselt werden

können. Die Zähne der einen Walze greifen in die Vertiefungen der anderen ein, jedoch ohne diese zu berühren.

Gewöhnlich ruht bei jedem Walzenpaar die eine Walze in einem festen Lager, während das der anderen mittels Handrades und Schraube nach Bedarf genau parallel eingestellt werden kann (Abb. 44), oder die beweglichen Lager der zweiten Walze werden durch starke Federn (in Abb. 43 sichtbar) gegen die festen Lager gedrückt und können infolgedessen, wenn harte Gegenstände zwischen die Walzen kommen, nachgeben. So wird ein Bruch der Zähne vermieden und ein stoßfreies Arbeiten bewirkt. Abb. 44 zeigt eine Mühle mit 2 Walzenpaaren in schräg liegender Anordnung. Die schräge Anordnung gestattet Beobachtung der Abstreicher und Probenahme während des Betriebes. Die Walzen arbeiten in geschlossenem Gußgehäuse.

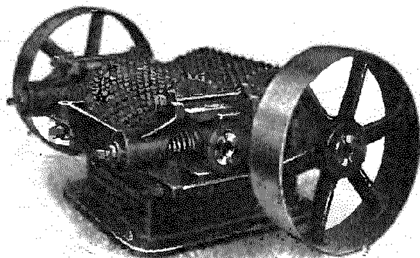


Abb. 43. Kuchenbrecher mit Stachelwalzen der THE BAUER BROS. CO., Springfield, U. S. A.

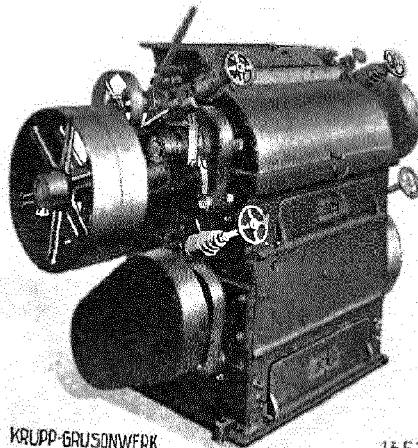


Abb. 44. Walzenmühle mit 2 Walzenpaaren, schräge Anordnung, von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Solche Mühlen werden zum Schroten und Vermahlen von Palmkernen, Erdnüssen, Sojabohnen, Mowrah, vorgebrochener Kopra und Ölkuchen verwendet. Auch die beim Beschneiden der Ölkuchen abfallenden Kuchenschnitzel werden auf derartigen Walzenstühlen zerkleinert, um dann einer nochmaligen Pressung zugeführt zu werden (Abb. 45).

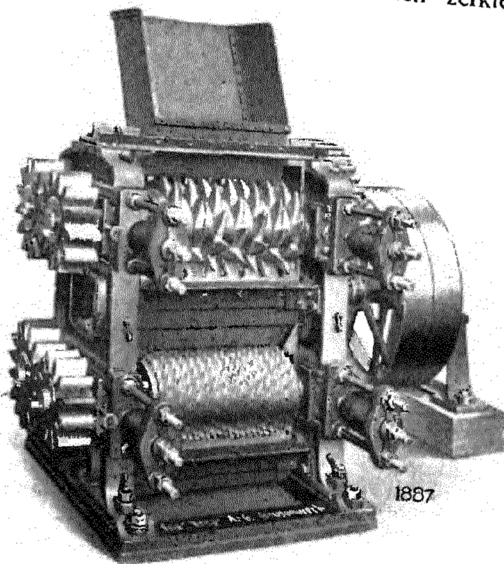


Abb. 45. Kuchenbrecher der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

4. Zur Zerkleinerung von grobstückigem Material, z. B. von vorgebrochenen Ölkuchen, dienen auch **Schleudermühlen**. Sie zerkleinern durch Schlagwirkung, indem die an einer Scheibe angebrachten Bolzen oder anders geformten Unebenheiten gegen das schwebende Mahlgut schlagen. Diese Wirkung wird dadurch erreicht, daß die Bolzen auf zwei in entgegengesetzter Richtung rasch rotierenden Scheiben konzentrisch angeordnet sind (**Desintegratoren**, s. **Zerkleinerung**) oder auf zwei Scheiben, von denen eine rotiert, die andere feststeht (**Dismembratoren**). Bei den **Scheibenmühlen** sind die Bolzen durch besonders ge-

formte Zähne ersetzt, welche in die Lücken der feststehenden oder im entgegengesetzten Sinne rotierenden zweiten Scheibe eingreifen (Perplexmühle, Abb. 46, der MIAG, MÜHLENBAU UND INDUSTRIE A. G., Braunschweig; Excelsiormühle, Abb. 47, von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg).

5. Denselben Zwecken dienen die Schlagkreuzmühlen. Auch bei ihnen beruht die zerkleinernde Wirkung auf dem Prinzip des Stoßes.

Der wichtigste Teil (Abb. 48) ist das auf einer Welle montierte Schlagkreuz *S*. Es liegt in einem Gehäuse, das innen an den Wandungen mit gerippten Gußstahlplatten versehen ist. Der untere Teil des Gehäuses ist aus scharfen Roststäben *M* gebildet, durch die das genügend zerkleinerte Material durchfällt. *A* ist die Einfüllöffnung.

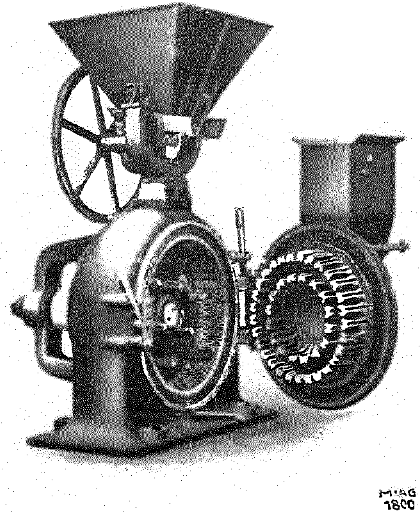


Abb. 46. Ideal-Perplexmühle der MIAG, MÜHLENBAU UND INDUSTRIE A. G., Braunschweig.

Die Verarbeitung durch Auspressen.

Das Auspressen der Öle und Fette aus Samen und Früchten war von den ältesten Zeiten her bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts das einzige für die gewerbliche Ölgewinnung in Betracht kommende Verfahren und ist auch bis heute das wichtigste geblieben, trotzdem seither auch das Extraktionsverfahren sich Eingang verschafft hat. Da sowohl feste Körper wie Flüssigkeiten praktisch unzu-

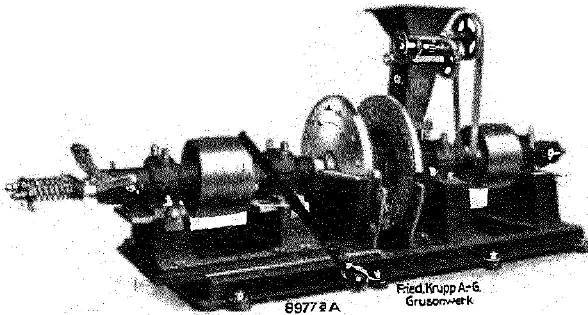


Abb. 47. Scheibenmühle (Excelsiormühle) mit abgenommenem Gehäusedeckel und auseinandergeschobenen Mahlscheiben von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

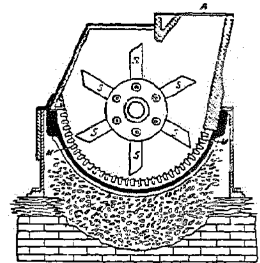


Abb. 48. Schlagkreuzmühle nach HEFTER.

sammendrückbar sind, werden sie einem Druck, der eine Volumverminderung anstrebt, einen Widerstand entgegensetzen, der diesem Druck gleich ist, oder sie werden, wenn es ihnen möglich ist, diesem Druck ausweichen. Die Öltröpfchen und die Fettkörner werden, soweit sie nicht bereits durch die Zerkleinerung freiliegen, durch Zerreißung der Zellwände aus den Zellen treten und durch die ihnen zur Verfügung stehenden Wege das Preßgut verlassen. Feste Fette können dies aber nur dann, wenn sie vorher durch Erwärmen in den flüssigen Zustand übergeführt wurden. Auch flüssige Fette, also Öle, werden in erwärmtem Zustande leichter abfließen, weil sie dann dünnflüssiger sind. Bei der höheren Temperatur gerinnen die Eiweißkörper, und die Schleimstoffe werden gefällt. Dies trägt auch zur Erhöhung der Qualität der Fette bei, da die gefällten Stoffe entweder

zurückbleiben oder sich nachher leicht absetzen. Andererseits ist aber das Lösungsvermögen der warmen Öle für in der Saat enthaltene, Geruch, Geschmack und Farbe gebende Körper größer. Die Öle werden daher umso unreiner sein, je höher das Preßgut erwärmt wurde. Man wird also zur Erzeugung eines möglichst guten Öles, besonders dann, wenn eine nachherige Reinigung nicht die erwünschte Qualität liefern könnte, eine möglichst niedrige Temperatur wählen und, wenn es auf große Ausbeute ankommt, eine höhere. Je nach Art der Saat sind auch hier Grenzen gesetzt. Will man ein gutes Öl und trotzdem eine maximale Ölausbeute, so ergibt sich von selbst eine doppelte Pressung, zuerst bei niederer, dann bei höherer Temperatur; manchmal empfiehlt sich sogar eine dritte Pressung.

Mit dem Anwärmen der Saat ist auch eine Regelung des Feuchtigkeitsgehalts verbunden, die zur guten Ausbringung des Öles erforderlich ist. Das Wasser dringt in die Zellgewebe und erweicht sie. Sie erliegen dadurch leichter der durch den Druck bewirkten Formveränderung; es verschwinden die Zwischenräume, welche das Öl zurückhalten könnten und in welche beim Nachlassen des Druckes Öl zurückgesaugt würde. Ein Zuviel an Wasser muß aber vermieden werden, da dadurch ein Treiben der Saat erfolgt, das bei offenen Pressen ein Reißen der Tücher, bei geschlossenen ein Verstopfen der Löcher des Seihers mit sich bringt. Daraus ergibt sich in weiterer Folge, daß in manchen Fällen den Wärmeapparaten die Aufgabe zufällt, zu nasse Saat teilweise zu trocknen. Eine richtige Übereinstimmung zwischen Temperatur und Feuchtigkeit zu schaffen, ist Sache reifer Erfahrung, denn sie ändert sich nicht nur mit der Art des Preßgutes, sondern ist sogar bei ein und derselben Saat von deren Beschaffenheit und Reifezustand abhängig.

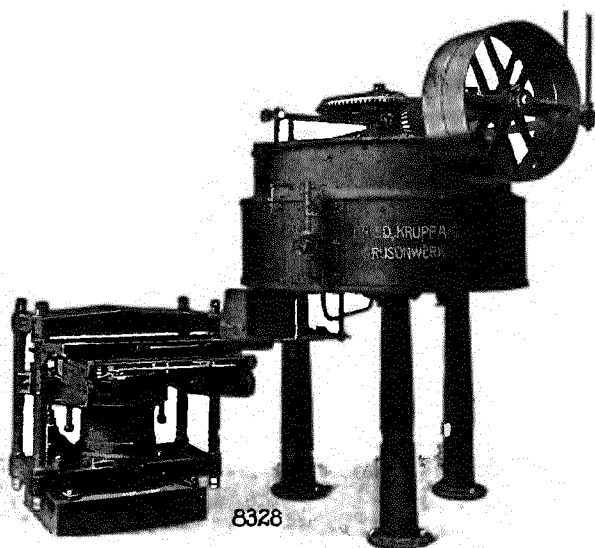


Abb. 49. Einfache Wärmepfanne mit Kuchenformmaschine für offene Pressen von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Wärmepfannen. Sie werden fast allgemein, zumindest für den Großbetrieb, mit gespanntem Dampf geheizt, sind doppelwandig und aus Eisen hergestellt (Abb. 49). Zwischen den Wandungen zirkuliert Dampf von höchstens 4 *Atm.*

Das Rührwerk sorgt für eine gleichmäßige Durchmischung und verhindert eine Überhitzung einzelner Partien an der geheizten Boden- und Mantelfläche. Die Flügel des Rührwerks schaben direkt über den Boden hin. Damit nicht der ganze Pfanneninhalt in eine gemeinsame kreisende Bewegung kommt, sind außerdem an den Wänden propellerartig gebogene Schlagleisten angebracht, welche eine Bewegung der Saat gegen das Innere und nach oben veranlassen.

Die Dampfzuführung erfolgt entweder durch ein in der Pfanne liegendes Dampfrohr, gibt so aber leicht zu Klumpenbildung Anlaß, besonders wenn der Dampf zu naß ist, oder durch eine Dampfbrause oder durch das als Dampfzuleitung ausgebildete Rührwerk selbst. Der Dampf tritt durch Öffnungen der Rührflügel aus, die auf der der Bewegungsrichtung der Flügel entgegengesetzten Seite liegen, und trifft dadurch auf das eben aufgelockerte Material, wodurch eine gleichmäßige Befeuchtung ermöglicht wird.

Das Füllen geschieht mittels eines Füllrumpfes, der durch einen Schieber gegen die Wärmpfannen zu verschließbar ist und durch Öffnen desselben ein bestimmtes, stets gleiches Quantum aus den Zerkleinerungsapparaten der weiteren Verarbeitung zuführt.

Die Art der Entleerungsvorrichtung ist von dem Pressensystem abhängig, für welches die Wärmpfannen arbeiten. Immer ist es ein Schiebmaß, welches das zur Bildung eines Kuchens notwendige Quantum faßt. Es wird von der Wärmpfanne aus gefüllt. Für Etagenpressen steht eine Formmaschine mit der Wärmvorrichtung in Verbindung (vgl. Abb. 49). Für geschlossene Pressen

(Seiherpressen) ist die Entleerungsvorrichtung als Drehschieber ausgebildet, der abwechselnd unter die Öffnung des Wärmers gelangt, um sich selbst zu füllen, und über die Füllpresse, um sich zu entleeren (vgl. Abb. 58).

Die einfache Pfanne ist im Großbetriebe nur dann in Gebrauch, wenn sie bloß die zur Vorpressung gehende Saat zu wärmen hat, bei der es sich nicht um hohe Temperaturen handelt, so daß der Temperaturunterschied innerhalb der Wärmpfanne infolge ungenügender Durchmischung nicht groß sein kann; außerdem werden etwaige Fehler bei der der zweiten Pressung vorangehenden Erwärmung und Durchfeuchtung wieder gut gemacht.

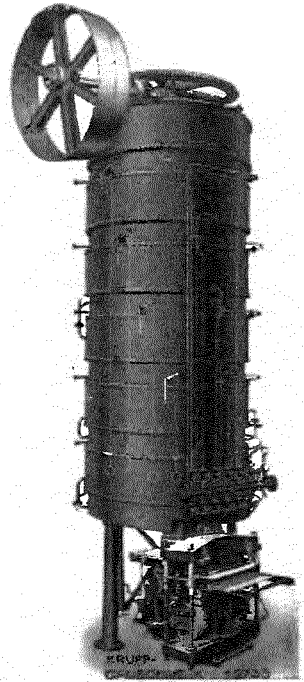


Abb. 50.
Sechsfache Wärmpfanne mit selbsttätiger Kuchenformmaschine von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Gewöhnlich arbeiten 2, 3 und noch mehr Pfannen zusammen. Ihre Größe, Anzahl und Anordnung richtet sich nach dem Material, das sie zu verarbeiten haben. Manche Saat, z. B. Cottonsaat, verlangt ein rasches Erhitzen auf eine höhere Temperatur, andere, z. B. Leinsaat, eine lang andauernde, weniger intensive Erwärmung. Man wird für den ersten Fall kleinere, für den letzteren große Wärmpfannen wählen.

Soll das Saatgut durch zwei oder mehrere Pfannen nacheinander gehen, so sind diese ohne Zwischenräume aufeinandergesetzt (Abb. 50) und durch große Öffnungen leicht zugänglich. Dadurch wird viel an Höhe gespart. Das Rührwerk sitzt auf einer gemeinsamen Vertikalwelle. Eine Abkühlung durch Luftzirkulation zwischen den einzelnen Pfannen ist verhindert. Der Ausfall des Gutes aus einer Pfanne in die andere regelt sich entsprechend der Entnahme aus der unteren Pfanne selbsttätig. Das aus dieser entnommene Gut hat die für das Pressen richtige Temperatur und Feuchtigkeit.

Sind z. B. drei Pfannen in der aus Abb. 51 ersichtlichen Weise angeordnet, so wird in jeder der oberen Pfannen eine Charge fertig gewärmt und dann in die untere Pfanne gebracht.

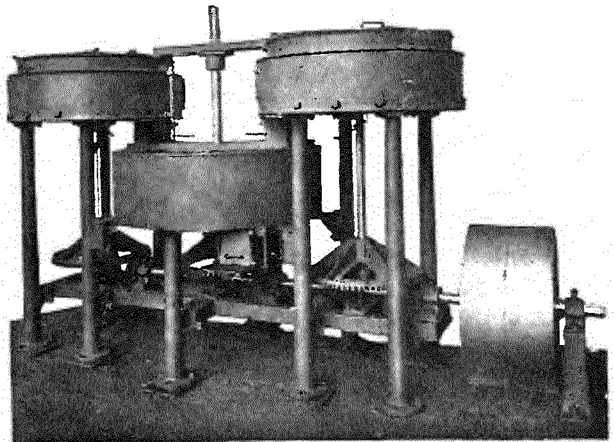


Abb. 51. Wärmpfanngruppe mit Füllkasten von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Die Pressen. Die Wahl des Pressensystems und die richtige Führung des Preßvorgangs ist für die Ölausbeute von ausschlaggebender Bedeutung. Für den Großbetrieb kommt die große Gruppe der hydraulischen Pressen fast ausschließlich in Betracht. Nur für die kontinuierlichen Pressen kommen auch andere Antriebsformen vor. Dagegen sind die Hebel-, Keil-, Spindel- und Kniehebelpressen zum Teil nur von historischem Interesse; zum Teil werden sie nur im Kleinbetriebe, z. B. zur Gewinnung von Olivenöl, Fischöl u. a., oder im Eingeborenenbetrieb exotischer Länder verwendet.

Die Keil- oder Rammpresse, auch holländische Presse genannt, fand sich in Norddeutschland schon im 17. Jahrhundert. Die Pressung wird durch Einschlagen keilförmiger Holz- oder

Eisenstücke in einem engumgrenzten Preßraum erzielt, woselbst sich das in Säcke gepackte Material zwischen Platten oder Brettern befindet. Das Einstoßen sowie das Herausnehmen der Keile erfolgte durch Schlagwerke, daher der Ausdruck Ölschlagen für Ölpressen. Bei der Spindel- oder Schraubenpresse wird eine Preßplatte durch eine kräftige flachgängige Schraube gegen das auszupressende Material gedrückt. Die Preßspindel kann von oben abwärts oder von unten aufwärts arbeiten. Das Bewegen erfolgt zuerst von Hand, dann mittels Hebels, der mit Sperrklinke versehen ist.

Bei der Kniehebelpresse wird die Preßplatte durch 2 Kniehebel niedergedrückt, deren Streckung durch 2 Schraubenspindeln bewirkt wird.

Hydraulische Pressen. Die wichtigsten, allen hydraulischen Pressen gemeinsamen Bestandteile (Abb. 52) sind: der Preßkolben *K*, der Unterholm mit dem Preßzylinder *C*, die Kolbendichtung *L*, der Preßtisch *T*, das Kopfstück oder der Holm *O*, die Säulen *S*. Unterholm, Oberholm, Preßzylinder und Preßtisch werden aus Gußstahl, die Säulen aus Schmiedestahl, der Preßkolben aus porenfreiem Gußeisen hergestellt. Die Dichtung *L* ist eine Ledermanschette von U-förmigem Querschnitt, die in der aus der Skizze ersichtlichen Form in einen Kanal des Preßzylinders eingelegt ist und auf die Art abdichtend wirkt, daß die Druckflüssigkeit sozusagen in das U eindringt und dessen Schenkel an Zylinder und Kolben preßt.

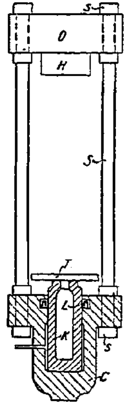


Abb. 52. Hydraulische Presse aus Hefter.

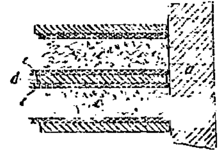


Abb. 53. Kuchen und Zwischenlagen in geschlossenen Pressen nach Ubbelohde.

Die in Gebrauch befindlichen Pressensysteme, mit Ausnahme der kontinuierlich wirkenden, lassen sich in folgender Weise einteilen: Geschlossene Pressen, u. zw.: 1. Kastenpressen, 2. Seiherpressen, 3. Trog- oder Ringpressen und offene Pressen, u. zw. 4. gewöhnliche Packpressen, 5. angloamerikanische oder Etagenpressen, 6. amerikanische Schachtelpressen.

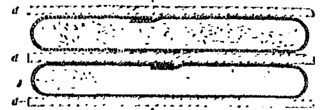


Abb. 54. Schema der offenen Presse nach Ubbelohde.

Bei den geschlossenen Pressen befindet sich das Preßgut *c* in einem hohen Behälter, dessen Wände *a* siebartig durchlöchert sind. Zur Erleichterung des Ölabflusses und zur Gewinnung gleichmäßig geformter Preßrückstände wird das Preßgut *c* durch Zwischenlagen getrennt. Diese bestehen aus öldurchlässigen Preßdeckeln *e*, die durch eiserne Platten *d* getrennt sind (Abb. 53). Bei den offenen Pressen dagegen ist das Preßgut *c* in Form eines flachen Kuchens in Preßtücher (Kreuztücher, Scourtins) eingeschlagen und befindet sich zwischen 2 Preßplatten *d*, ist also seitlich nicht unterstützt (Abb. 54). Die Preßtücher sind aus Roß-, Kamel-, Schafwoll- oder Menschenhaaren (Chinesenhaaren) hergestellt. Auch Tücher aus Kuhschweifhaaren, Bockhaaren oder aus Baumwolle sind in Gebrauch. Letztere sind wohl die billigsten in der Anschaffung, stellen sich aber durch großen Verschleiß teuer.

Geschlossene Pressen.

1. Bei den Kastenpressen ist der Preßtisch zur Aufnahme des Preßgutes als oben offener, 4eckiger Kasten mit kannelierten Innenflächen ausgebildet, in den ein fein gelochtes Sieb eingesetzt ist. In diesen Kasten senkt sich das Hängestück beim Hochgehen des Kolbens hinein. Diese Art Pressen haben, da ihr Kolben einen relativ großen Querschnitt hat, den Vorteil, daß sie mit sehr hohem Druck arbeiten können und daher eine gute Ölausbeute geben. Ihre Nachteile sind das umständliche Beschicken und Entleeren, die geringe Leistungsfähigkeit bei großem Bedarf an Bedienung. Die Kastenpressen sind noch mehrfach in Gebrauch, werden aber kaum noch nachgebaut.

2. Die Seiherpressen. Zur Aufnahme des Preßgutes dient ein an beiden Stirnseiten offenes Gefäß, der Seiher, durch dessen durchlochte Wandungen das Öl abfließt. Zum Zusammenpressen der Saat dringt entweder ein Stempel von oben oder von unten oder je einer von oben und unten ein (doppelseitiger Druck, schwebender Seiher).

Im ersten Falle wird der Seiher durch den aus einem Stück bestehenden Preßtisch gehoben, wobei das Hängestück, der Gegenkolben, in das Innere des Seihers eindringt.

Im zweiten Falle (vgl. Abb. 60) besteht der Preßtisch aus einem Ring, auf welchem der Seiher ruht, und aus einem Mittelstück, das eine Verlängerung des Preßkolbens *h* ist. Der Seiher findet

zunächst an dem Oberholm einen Widerstand, der seine Weiterbewegung hindert, wobei das in diesem Falle kurze Hängestück bloß zur Führung dient. Dann bewegt sich das Mittelstück des Preßtisches allein weiter, dringt daher in den Seiher ein und drückt das Preßgut zusammen.

Der dritte Fall ist eine Vereinigung der beiden Anordnungen. Es wird zuerst der Preßtisch mit dem Seiher gehoben, wobei das Hängestück in den Seiher eindringt. Ist die durch den Druck entstehende Reibung an den Wandungen so groß, das der Seiher sich nicht mehr nach oben bewegen kann, so bewegt sich wie im vorhergehend beschriebenen Falle das als Stempel ausgebildete Mittelstück des Preßtisches allein weiter und tritt in den Seiher ein, so daß das Preßgut von beiden Seiten zusammengedrückt wird und der Seiher selbst gleichsam schwebt.

Die Seiher sind oben und unten offene, starke Behälter, die sich voneinander nach der Form der Wandung unterscheiden.

Einfache Seiher bestehen aus einem massiven, gezogenen Stahlrohr, in das die Löcher für den Ölaustritt gebohrt sind. Ein in seine 2 Hälften aufklappbarer Blechmantel, der den Seiher umgibt, hat nur den Zweck, ein Verspritzen des Öles zu verhindern. Dieser Seiher hat den Vorteil, daß auch Saaten, die stark zur Trubbildung neigen, in ihm gepreßt werden können und daß die Löcher, wenn sie verstopft sind, der Reinigung leicht zugänglich sind. Dagegen muß ein Abstand von 1—2 *cm* zwischen den Löchern gewahrt werden, damit die Festigkeit des Seihers nicht leidet, ihre Zahl daher beschränkt bleiben, was den Ölabfluß erschwert. Die einfachen Seiher sind nur für runde Kuchen geeignet.

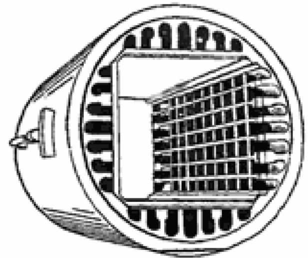


Abb. 55. Mantelseiher mit Schlitzen für eckige Kneten; die eine Seiherplatte ist abgenommen.

Wichtiger als diese sind die Doppel- oder Mantelseiher. Sie bestehen aus einem äußeren kräftigen Stahlgußmantel mit eingehobelten senkrechten Ölabflußkanälen und einem Stahleinsatz, welcher bei der quadratischen Kuchenform (Abb. 55) aus vier starken, in den Mantel eingeschraubten Platten, bei der runden Kuchenform aus einem in den Mantel eingepreßten nahtlosen Zylinder gebildet wird. Da der Außenmantel mit seinen durch das Bohren der Abflußkanäle gebildeten Rippen dem Druck der Presse standzuhalten hat, können die Einsätze mit einer viel größeren Anzahl Löcher versehen sein, als die vorher beschriebenen einfachen Seiher. Die Kanäle können durch einfaches Durchstoßen mit einer Stange oder mit geeigneten Bürsten gereinigt werden. Die HARBURGER EISEN- UND BRONZEWERKE A. G. verwendet (Abb. 56) an Stelle der nach außen sich erweiternden Löcher ebensolche vertikale Schlitze. Die Summe der für den freien Austritt zur Verfügung stehenden Fläche wird dadurch größer. Die Kanäle zwischen dem Einsatz und dem äußeren Mantel können auch durch das Dazwischensetzen von Stäben gebildet werden. Wird überdies der äußere Mantel aus einer größeren Anzahl von Stahlringen zusammengesetzt, die über die Stäbe gezogen werden, so entsteht der Ringseiher (Abb. 57). Läßt man bei diesem den inneren Einsatz weg und fügt die Stäbe so nahe aneinander, daß nur ganz feine Schlitze zwischen ihnen bleiben, so entsteht der Stabseiher. Neben dem Vorteil einer großen Ölaustrittsfläche besitzt der Stabseiher den Nachteil, daß sich die Stäbe leicht verschieben, wodurch besonders bei leicht treibenden Saaten eine große Trubmenge austritt. Für bestimmte Zwecke, z. B. für hoch schmelzende Fette, wie Illipefett, können die Seiher heizbar eingerichtet werden; sie erhalten einen Dampfmantel im Preßstück, und im Hängestück befinden sich Dampfzuleitungen.

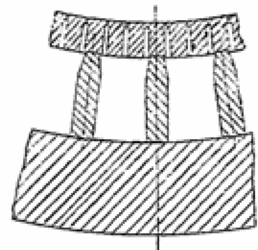


Abb. 56. Schlitze der Mantelseiher der HARBURGER EISEN- UND BRONZEWERKE A. G.

Die Seiher werden bis zu einem Durchmesser von 500 *mm* und in einer Länge von 600 bis 2000 *mm* gebaut; letzteres Ausmaß wegen der Seitenreibung nur für Anlagen mit hängendem Seiher. Stabseiher, bei denen diese seitliche Reibung etwas geringer ist, werden auch bis 2500 *mm* lang hergestellt.



Abb. 57. Ringseiher nach HEFTER.

Da das Material beim Einfüllen sehr locker ist, würde auch beim Auffüllen bis zum oberen Rande der Fassungsraum des Seihers nicht vollständig ausgenutzt werden. Ein Mittel, mehr Preßgut in den Seiher zu bringen, ist der Seiherhut. Dieser hat die lichten Ausmaße des Seihers, stellt also, wenn er zum Zwecke des Beschickens der Presse mittels Handrades, Zahnrades und Zahnstange über den Seiher gebracht wird, eine Verlängerung desselben vor. Es wird bis zum oberen Rande des Seiherhutes gefüllt; dann läßt man durch Hochgehen des Preßtisches und des Seihers das Hängestück in den Seiherhut eindringen und bekommt diesen nochmals zum Füllen frei.

Das Füllen und das Entleeren des Seihers nimmt viel Zeit in Anspruch. Überdies können die Pressen einfacher und daher billiger konstruiert sein, wenn

nicht jede zum Füllen und Entleeren eingerichtet ist. Daher vereinigt man mehrere Pressen zu einer gemeinsamen Batterie, die aus 3—7 Hauptpressen und einer Füll- und Ausstoßpresse, kurz Füllpresse oder Vorpresse genannt, besteht. Die Zahl der zu einer Füllpresse gehörigen Hauptpressen ist von der Ölsaat abhängig, da die verschiedenen Ölsaaten eine mehr oder minder lange Druckzeit bedingen und bei voller Ausnutzung der Füllpresse in der Stunde 4—5 Seiher gefüllt und entleert werden können. Bei Saaten, die das Öl leicht abgeben, kommt man daher mit einer geringen Zahl von Hauptpressen aus.

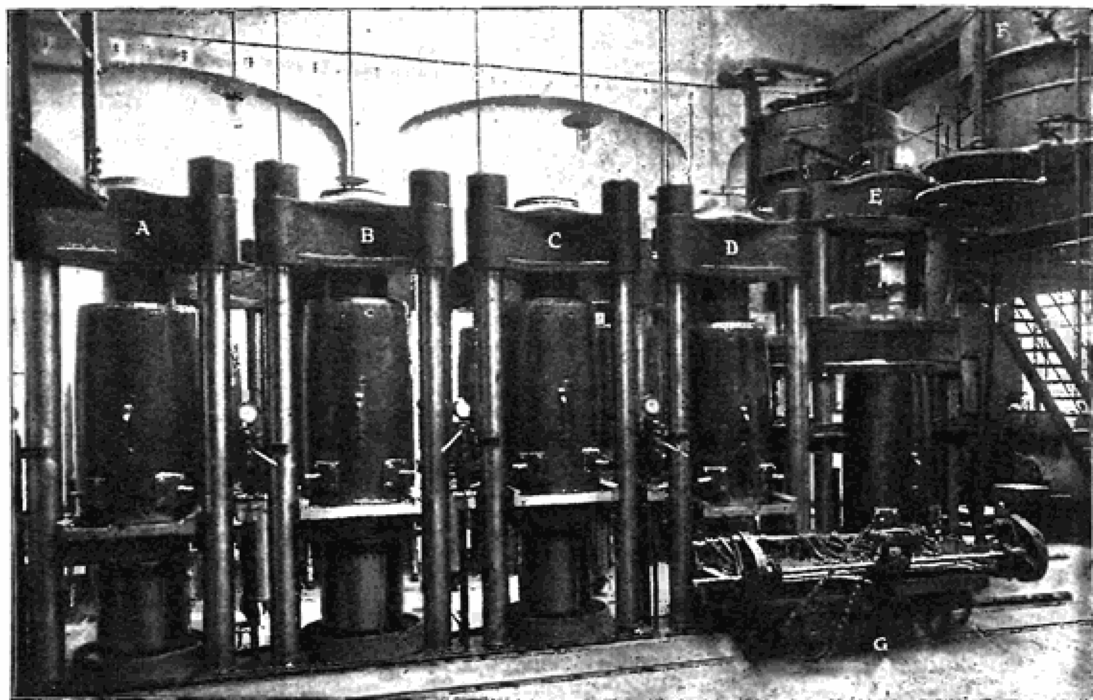


Abb. 58. Seiher-Preßanlage von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg. *A B C D* Seiherpressen; *E* Füllpresse mit Füllaufsatz und 2teiligem Stempel; *F* doppelte Wärmepfanne mit drehbarem Füllgefäß; *G* Seiherwagen.

Der wesentliche Unterschied der Füllpresse gegenüber einer gewöhnlichen Seiherpresse ist die dreh- oder fahrbare Füllbrille, die beim Füllen den Raum für die Saat vergrößert, also die Rolle des früher genannten Seiherhutes spielt, und beim Ausstoßen als Widerlager zwischen Holm und Seiher dient. Die Höhe des Holms, der dieselbe lichte Weite wie der Seiher hat, dient gleichfalls mit zur Volumenvergrößerung. Außerdem wird noch unterhalb des Seihers der sog. Füllkorb mitgefüllt. Wenn Holm, Füllbrille, Seiher und Füllkorb gefüllt sind, wird der Inhalt der beiden ersteren mittels des oberen Vordrückers in den Seiher hineingedrückt. Dann wird die Füllbrille geschwenkt, so daß der Seiher oben verschlossen ist, und der untere Kolben durch Öffnen des Steuerventils zum Steigen gebracht, wodurch der Inhalt des Füllkorbes gleichfalls in den Seiher hineingedrückt wird. Der Seiher wird dann aus der Vorpresse auf den Seiherwagen (s. u.) gezogen und ein fertig gepreßter Seiher, der auf dem Wagen bereit stand, in die Vorpresse hineingeschoben. Jetzt tritt diese Presse durch Emporbewegung des unteren Kolbens als Ausdrückpresse in Tätigkeit.

An Stelle des oberen Vordrückers kann der Oberholm ein aus 2 Teilen bestehendes Hängestück (Preßstempel) tragen. Diese Teile können durch Umlegen eines Hebels auseinandergeschoben werden, wenn ausgestoßen oder gefüllt, und zusammengeschoben werden, wenn vorgepreßt werden soll.

Es gibt noch eine Reihe anderer Abänderungen der Pressenkonstruktion. So z. B. wird die Füll- und Ausstoßpresse auch mit einem um eine der Säulen schwenkbaren Behälter ausgeführt, der sämtliche Kuchen des Seihers auf einmal aufnimmt. Dadurch kann das Ausstoßen sehr schnell erfolgen und die Presse frisch gefüllt werden, während die Platten und Preßdeckel von den ausgestoßenen Kuchen getrennt werden. Die Abb. 59 zeigt die genannten Einzelheiten. Die Gleichmäßigkeit der Kuchen wird beim Füllen dadurch erreicht, daß die Preßflüssigkeit ein Meßgefäß durchfließt und dadurch für jeden Kuchen die Füllhöhe dieselbe ist.

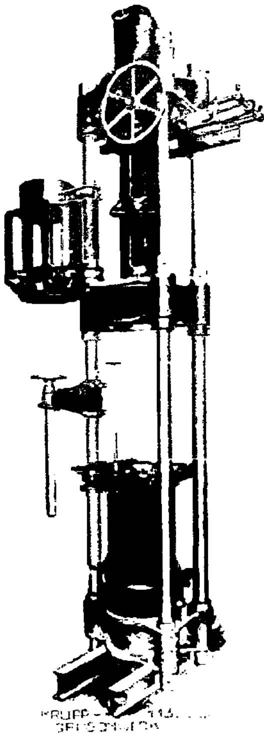


Abb. 59.
Presse mit Hilfskolben und Ausschwenkkorb der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

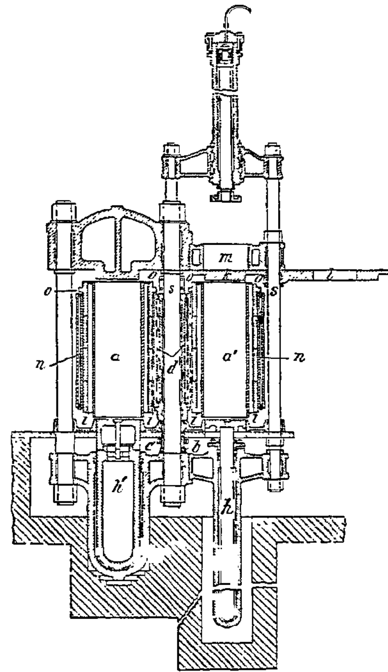


Abb. 60.
Compound-Drehpresse mit heizbarem Seiherpaar der HARBURGER EISEN- UND BRONZEWEKKE A. G., Harburg.
a Hauptpresse; *a'* Füllpresse; *b* Kugellager; *d* Drehtraversen; *h h'* Preßkolben; *i* Ölfangschale; *k l* drehbarer Füll- und Entleerungsrahmen; *m* Füllbrille; *o* Ringe zum Einhängen der Seiher in die Seiherhülsen *n*; *s* Preßsäule.

Zum Auswechseln der Seiher zwischen der Füllpresse und den Seiherpressen dienen die Seiherwagen (Abb. 58 *G*). Sie laufen auf einem vor den Pressen liegenden Geleise und sind für 2 Seiher eingerichtet. Ihre Fortbewegung sowie das Einschieben und Herausziehen der Seiher erfolgt mit Handkurbel und Kettenradübersetzung, in neuerer Zeit durch Elektromotor.

Seiherdrehpresse. Wenn nur eine Hauptpresse zu einer Füllpresse gehört, kann das Auswechseln der Seiher auch auf andere Weise erfolgen. Die beiden Pressen haben dann eine Säule gemeinsam, um welche sich die Seiher drehen. Da aber in der Regel die Füll- und Ausstoßzeit nicht so groß ist wie die eigentliche Preßdauer, wird in der Füllpresse ein Teil des Öles durch Niederdruck entfernt, was die Arbeitszeit der Füllpresse nutzbar verlängert, die der Hauptpresse verkürzt (Compoundpressen, Abb. 60). Eine noch bessere Ausnutzung wird durch Vereinigung von 2 Hauptpressen mit einer Füllpresse erreicht.

3. Trogpressen. Eine Anzahl niedriger Tröge oder Töpfe *R* (4—8, Durchmesser 250—600 *mm*) stehen, durch Zwischenstücke *P* (Preßplatten) getrennt, übereinander (s. Abb. 61). Auf Vorsprüngen der Tröge ruhende Siebplatten *S* schließen sie nach unten ab. An der Presse sind kurze Schienen angebracht, auf denen die Tröge aus- und eingeschoben werden können. Während die Presse mit den gefüllten Trögen unter Druck steht, wird eine gleiche Anzahl von Trögen außerhalb der Presse entleert und gefüllt, u. zw. letzteres in der Art, daß die Siebplatte mit einem Preßdeckel bedeckt, hierauf die zerkleinerte vorgewärmte Saat *C* eingefüllt und mit einem zweiten Preßdeckel belegt wird. Bei der Preßarbeit hebt der kannelierte Oberteil der Preßplatte das Sieb und drückt das Preßgut gegen die Unterseite der nächsten Preßplatte, wodurch es entölt wird. Von der Ringform der Tröge für runde Kuchen stammt der Name Ringpressen. Zum Ausschmelzen hochschmelzender Fette sind die Trogpressen heizbar eingerichtet. Der Dampf tritt beim Oberholm ein und wird durch Metallschläuche von Preßplatte zu Preßplatte geführt, die zu diesem Zwecke hohl sind. Ihre wichtigste Anwendung finden die Trogpressen in Schokoladefabriken zum Auspressen der Kakaobutter (vgl. Kakao).

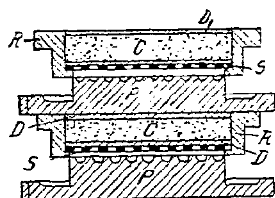


Abb. 61. Schema einer Trog- oder Ringpresse. *D* Preßdeckel; *R* Ring oder Trog; *P* Preßplatte; *S* Siebboden.

Offene Pressen.

4. Die älteste Form der offenen Pressen ist die bereits im Jahre 1819 auf der Pariser Industrieausstellung durch MONTGOLFIER gezeigte Packpresse, die unter dem Namen Marseiller Presse besser bekannt ist. Sie ist in der Margarineindustrie und in Stearinfabriken zur Trennung von festen und flüssigen Fetten bzw. Fettsäuren in Gebrauch, hat sich aber zur Gewinnung von Öl aus Saaten oder Früchten nur noch in Olivenölfabriken und allgemein in Marseille erhalten.

Durch ein Schiebmaß werden genau gemessene Mengen des Preßgutes in die Preßtücher (Scourtins) gebracht, mit der Hand ausgebreitet und durch Umschlagen des Tuches allseitig eingepackt; 5—6 dieser 2—3 *cm* dicken Pakete kommen zwischen schwerere schmiedeeiserne Platten und werden voneinander durch schwächere getrennt, wodurch ein Schiefpressen beim Hochgehen des Preßstempels vermieden wird. Die stärkeren Platten sind durch Ketten mit Gegengewichten leicht auf- und abwärts beweglich. Da der ganze Seitendruck auf den Tüchern ruht, müssen diese sehr widerstandsfähig sein. Trotzdem kann man nicht die hohen Drucke wie bei den anderen Pressenkonstruktionen anwenden.

Da das allseits geschlossene Tuch eine filtrierende Wirkung ausübt, kann man auch bei stark zur Trubbildung neigenden Saaten eine weitergehende Zerkleinerung vornehmen als bei den Seiherpressen und erhält dadurch und durch den leichten Ölabfluß nach allen Seiten trotz des geringen Druckes eine relativ gute Ölausbeute. Dieser Vorteil wird aber wieder dadurch aufgehoben, daß die Kuchenränder sehr ölreich bleiben, daher abgeschnitten werden (s. S. 200, Kuchenschneidemaschine) und in die Fabrikation zurückgehen müssen.

5. Bei den angloamerikanischen oder Etagenpressen wird das Preßgut nicht allseitig eingeschlagen, sondern bleibt an den Längsseiten des Paketes frei. Die Preßplatten aus Stahl sind an den Längsseiten verstärkt und außerdem der Länge nach gewellt, um dem Öl einen leichten Abfluß zu ermöglichen.

Es gibt unzählige Vorschläge für Plattenkonstruktionen. Es seien hier nur noch die Platten erwähnt, die nach beiden Richtungen gewellt sind, aber so, daß die Querwellen in jedem Felde um eine halbe Welle versetzt sind, wodurch die sog. „Würfelplatte“ entsteht.

Das Preßtuch ist ungefähr doppelt so lang wie der Kuchen und wird um dessen Schmalseiten umgeschlagen (s. Kuchenformmaschine). Zwischen je 2 Platten kommt nur ein Preßkuchen. Die Verdickungen an den Längsseiten der Platten nehmen beim Aneinanderrücken den Seitendruck auf und verhindern so das Austreten des Preßgutes. Beim Niedergehen des Preßstempels werden die Preßplatten

durch Gliederketten (vgl. Abb. 62), Staffeln oder Bolzen in bestimmten Entfernungen voneinander gehalten. Die Pressen sind für 12, 14 und 17, manchmal auch mehr Kuchen eingerichtet.

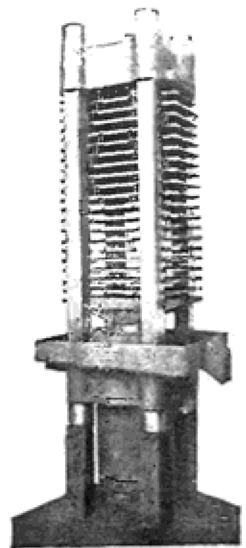
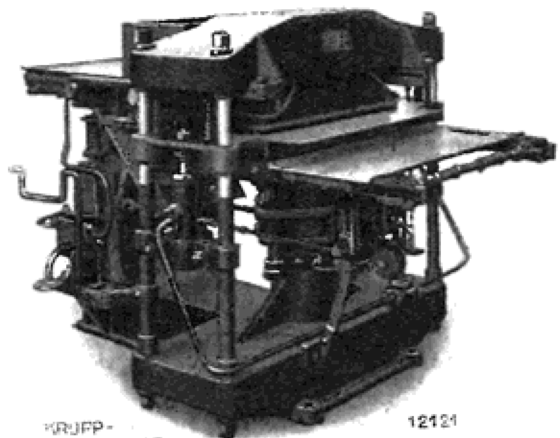


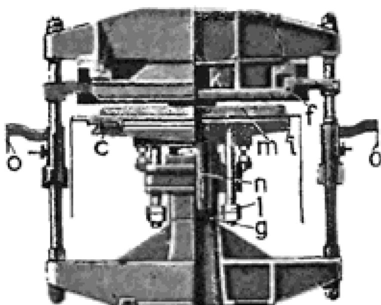
Abb. 62.
Etagenpresse
von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Wie mehrere Seiherpressen durch eine gemeinsame Füllpresse, so werden mehrere Etagenpressen durch eine gemeinsame Kuchenformmaschine zu einer Batterie vereinigt. Diese hat den Zweck, eine stets gleiche Menge des Preßgutes in jedes Preßtuch zu bringen, ihr die geeignete Form und durch ein gelindes Vordrücken, das jedoch nicht bis zum Ölaustritt führen darf, den zum Beschicken der Presse notwendigen Zusammenhalt zu geben. Die Formmaschine wird mit Dampf oder mit hydraulischem Drucke betrieben, steht mit der Wärmepfanne in Verbindung und erhält das Preßgut aus dieser mittels eines mit Hand oder selbsttätig bewegten Füllmaßes. Das Füllmaß schüttet das Preßgut auf das über den muldenförmig ausgebildeten Preßtisch gebreitete Preßtuch. Bei der Rückwärtsbewegung streicht es das Preßgut glatt und füllt sich wieder selbsttätig aus der Wärmepfanne. Nachdem die Tuchenden umgeschlagen worden sind, drückt der Preßkolben den Formtisch mit dem darauf liegenden Paket an den Preßholm der Formmaschine; der Kolben geht zurück, und der Kuchen ist zum Einschieben in die Presse fertig. Bei den Formpressen mit handbewegtem Füllmaße wird die Formmulde durch einen um ein Scharnier aufklappbaren Rahmen und den ebenen Formtisch gebildet. Nach dem Aufklappen des Rahmens wird das Kuchenpaket unter den Preßholm geschoben.

Die FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G. baut seit einiger Zeit eine neue selbsttätige hydraulische Kuchenformmaschine, die durch geringe Trubbildung, Ersparnis an Preßöl, Sicherheit gegen Unfälle und durch leichte Bedienung bei größter Leistung erhebliche Vorteile bietet (Abb. 63—65 in Ansicht, Quer- und Längsschnitt).

Das Abtragblech *a* mit dem Preßtuch *b* wird mittels des Steuerschlittens *c*





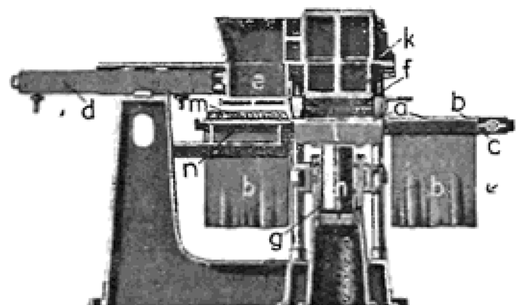


Abb. 63—65. Vorderansicht, Quer- und Längsschnitt der Kuchenformmaschine der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

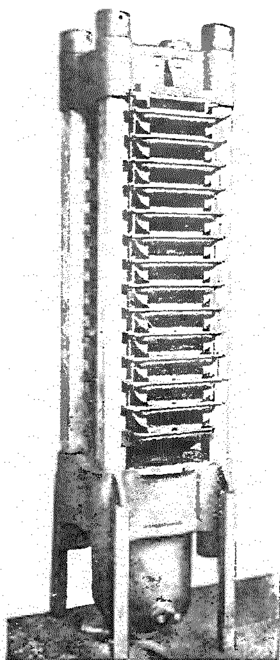


Abb. 66. Amerikanische Schachtelpresse von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

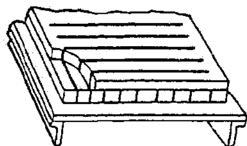


Abb. 67. Drainageplatte.

in die Maschine eingeschoben. Der Steuerschlitten wird dann zurückgezogen und öffnet dabei das Einlaßventil zum hydraulischen Zylinder *d*. Der Kolben des Zylinders schiebt nun den gefüllten Kasten *e* über die Form *f*; der Kasten entleert sich dabei in die Form, kehrt dann in seine Anfangsstellung zurück und öffnet das Einlaßventil zum Druckzylinder *g*. Nun hebt der Kolben *h* die Platte *i* mit dem daraufliegenden Abtragblech samt Preßtuch und Preßgut und schiebt die Form *f* über den unteren Teil des Druckstückes *k*. Hierdurch erhält der Kuchen Druck. Nachdem die durch die Muttern *l* eingestellte Kuchenstärke erreicht ist, steigt die Form noch weiter, bis sie den Kuchen *m* freigibt. Währenddessen schließt sich das Einlaßventil zum Preßzylinder *g*, und das Ablaßventil öffnet sich. Dann sinkt der Kolben *h* mit der Platte *i*, dem Abtragblech, dem Preßtuch und dem fertiggeformten Kuchen in seine Anfangsstellung zurück. Durch das Einschieben eines neuen Abtragbleches mit Preßtuch wird der fertige Kuchen nach hinten auf die Schienen *n* geschoben, und sogleich sinkt auch die Form *f* in ihre Anfangsstellung zurück. In dieser Weise können 8 Kuchen in der Minute geformt werden. Der Kuchen wird seitlich aus der Maschine auf die Auflage *o* herausgezogen, in das Preßtuch eingeschlagen und auf dem Tragblech in die Ölpresse gebracht.

Bei einiger Fertigkeit des bedienenden Arbeiters genügt eine Formmaschine mit Bewegung des Schlittens von Hand zur Beschickung von 6 offenen Pressen, eine solche mit selbsttätiger Schlittenbewegung zur Beschickung von 10 offenen Pressen für je 20 Kuchen.

Auch bei den angloamerikanischen Pressen sind die Ränder ölreicher als die Hauptmasse des Kuchens und nicht vollkommen glatt. Deshalb müssen sie in Kuchenschneidemaschinen beschnitten werden. Das Beschneiden muß unmittelbar nach der Entnahme aus den Pressen erfolgen, damit das Öl nicht Zeit hat, sich vom Rande aus in den Kuchen zurückzuziehen.

Es gibt Kuchenbeschneidemaschinen in einfacher Ausführung, bei denen ein schwingendes oder rotierendes Messer den Rand des durch den Bedienungsmann vorübergeführten Kuchens wegnimmt, und selbsttätige Apparate. Die von der Presse kommenden Kuchen werden packweise auf den Packtisch gelegt, von wo die Maschine sie selbsttätig wegnimmt, die Seiten und die Ecken beschneidet und sie nach vollendeter Arbeit zum Abnahmetisch, der hydraulisch betätigt wird, bringt. Während des Durchgangs durch die Maschine werden die einzelnen Kuchen zwecks besseren Aussehens noch gebürstet. Die Leistung der Maschine beträgt 16 Kuchen in der Minute.

6. Die amerikanische Schachtel- oder Boxpresse (Abb. 66) ist eine halboffene Etagenpresse. Die Kuchenpakete werden in 14—17 stählernen Druckkasten gepreßt, deren Böden sog. Drainageplatten sind (s. Abb. 67). Bei einer anderen Ausführungsform bestehen die Böden und die seitlichen Längswände aus feindurchlochten Platten. Vor der gewöhnlichen Etagenpresse hat die halboffene den Vorteil des leichteren Ölabflusses, weil der Weg für das Öl kürzer ist. Ferner werden die Kuchen auch an den Längskanten gut ausgepreßt und brauchen dort nicht beschnitten zu werden. Diese Pressen werden hauptsächlich in Amerika für Cottonsaat verwendet.

Druckerzeugung.

Den hydraulischen Pressen wird die nötige Druckflüssigkeit durch Pumpwerke zugeführt. Das Pumpwerk steht mit der Presse durch die Druckleitung entweder unmittelbar in Verbindung, oder es ist ein Drucksammler, Akkumulator, in die Leitung eingeschaltet. Die Druckflüssigkeit ist Wasser oder Öl.

Wenn die Presse in Tätigkeit gesetzt wird, legen der Preßkolben und der Preßtisch zunächst einen Weg zurück, bei dem sie kaum einen Widerstand finden, weil nur ein Zusammenrücken und leichtes Zusammendrücken der Preßkuchen

stattfindet. Dieser Weg soll der Zeitersparnis halber rasch zurückgelegt werden. Sobald der Ölaustritt beginnt, die Presse „in Druck geht“, soll das weitere Ansteigen entsprechend der ausgetretenen Ölmenge, also allmählich, erfolgen. Ist der Enddruck erreicht, so soll er eine Zeitlang konstant erhalten bleiben. In dieser Periode wird das Volumen des Preßgutes durch die weitere Ölabgabe noch immer kleiner. Der Druck darf aber auch deshalb nicht nachlassen, weil das Öl sonst wieder durch den Kuchen aufgesaugt würde.

Um nicht für jede Presse ein eigenes Pumpwerk haben zu müssen, ferner um ein gleichmäßiges, möglichst stoßfreies Arbeiten zu ermöglichen, um zu jeder Zeit den nötigen Druck zur Verfügung zu haben und um zu Beginn der Pressung rasch unter Druck zu kommen, werden zwischen Pumpe und Presse Drucksammler, Akkumulatoren, eingeschaltet. Sie bestehen aus einem vertikalen Zylinder, in welchem sich ein gut abgedichteter Kolben auf und nieder bewegen kann. Mittels des Kopfstücks und Rundeisenstangen ist dieser Kolben mit gußeisernen Platten oder durch eine mit Eisenstücken gefüllte Trommel belastet. Auch Belastung durch Mauerwerk kommt noch vor. Der Akkumulator wird in die Druckleitung der Pumpe eingeschaltet; die von der Pumpe angesaugte Flüssigkeit wird zunächst in den Zylinder des Akkumulators gepreßt, wodurch der Kolben mit der Belastung steigt, und von dort aus den Pressen nach Bedarf zugeführt, was ein Sinken des Kolbens zur Folge hat. Man unterscheidet Nieder-, Mittel- und Hochdruckakkumulatoren mit ungefähr 50, 150 und 300 *Atm.* Höchstdruck, die in dieser Reihenfolge die Druckflüssigkeit den Pressen zuführen.

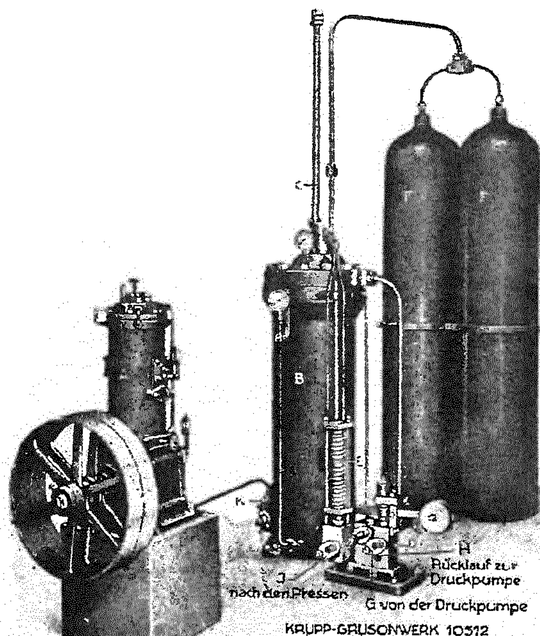


Abb. 68. Druckluftakkumulator der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.
A Kompressor; *B* Zylinder mit Kolben; *C* Kolbenstange; *D* Rücklaufventil; *E* Druckregler; *F* Druckluftbehälter; *K* Wechselventil; *L* Absperrventil.

Anstatt durch Belastungsgewichte wird bei den Druckluftakkumulatoren, Abb. 68, der erforderliche Druck auf die Flüssigkeit durch Druckluft erzeugt. Große Platzersparnis und billige Fundamente sind die wichtigsten Vorteile dieser Akkumulatoren.

Kompressor *A* dient zum Füllen und gelegentlich zum Nachfüllen der Stahlflaschen *F*. Aus diesen tritt die Druckluft unter den Kolben des Zylinders *B*. Über dem Kolben ist der Zylinder mit Druckflüssigkeit gefüllt, die von der Preßpumpe zum Betriebe der Pressen geliefert wird. Von der Kolbenstange *C* wird das Rücklaufventil *D* so gesteuert, daß es sich öffnet, wenn der Kolben seine tiefste Stelle erreicht hat, der Zylinder also keine Druckflüssigkeit mehr aufnehmen kann. In die Rohrleitung zwischen Rücklaufventil und Pressen ist der Druckregler *E* als Sicherheitsventil eingebaut.

Zur Verteilung des Druckes von den Akkumulatoren auf die Pressen besitzt jede Presse Druckventile, die in einem Verteilungskörper vereinigt sind.

Kontinuierliche Pressen.

Es war ein natürliches Bestreben, den Preßvorgang kontinuierlich zu gestalten, um Zeit und Arbeitskräfte zu sparen, ohne jedoch die Ölausbeute zu schmälern.

Die kontinuierlichen, automatischen Pressen werden meist als Vorpressen verwendet. Die Preßrückstände werden zerkleinert und, für sich oder mit frischer zerkleinerter Saat gemischt, auf Seiher- oder Etagenpressen zu Ende gepreßt. Die automatischen Pressen können aber für manche Saaten auch in der Art benutzt werden, daß sie nach einmaligem, in manchen Fällen nach zweimaligem Pressen alles überhaupt durch Pressen gewinnbare Öl abgeben.

Bei den selbsttätigen Pressen ist die Schicht des Preßgutes, die dem Preßdruck ausgesetzt ist, sehr dünn, dadurch der Weg, den das Öl nach außen zurückzulegen hat, kurz. Dies ist die Ursache der hohen Leistungsfähigkeit dieser Pressen; denn es fällt die Notwendigkeit des langsamen Ansteigens des Druckes fort; die Zeit des Ausfließens des Öles ist verkürzt. Da die Pressen keine Preßtücher oder Preßdeckel erfordern, brauchen sie kaum bedient und nur noch beaufsichtigt zu werden. Es wird also Zeit und menschliche Arbeit, dagegen kaum maschinelle Kraft erspart.

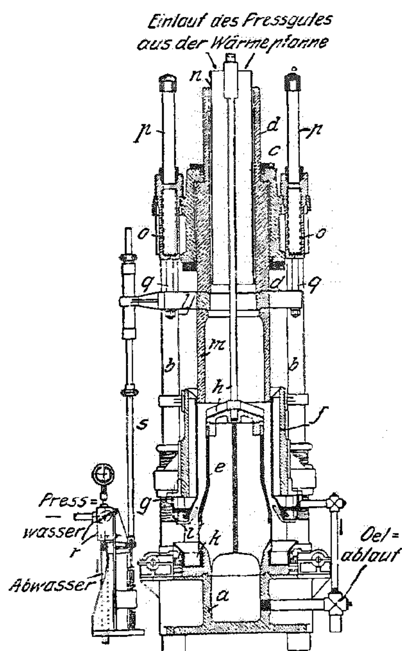


Abb. 69.

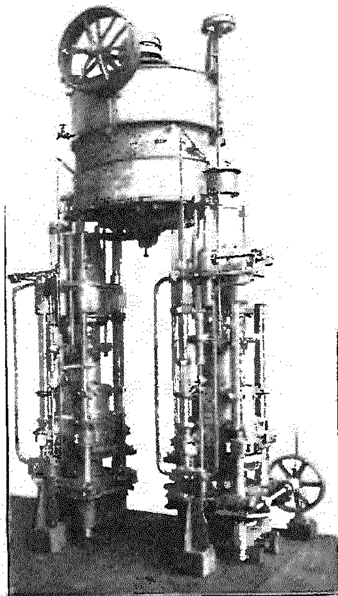


Abb. 70.

Presse mit Doppelseiher, Bauart SCHNEIDER, der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G.

Bei der Doppelseiherpresse, Bauart SCHNEIDER (Abb. 69 u. 70), wird das Preßgut durch einen auf- und abgehenden Preßstempel in den ringförmigen Zwischenraum zwischen einem Außen- und einem Innenseiher gedrückt. Letzterer hat konische Form, so daß der Zwischenraum sich verjüngt, wodurch die Saat einem stetig wachsenden Druck ausgesetzt wird.

Oberhalb der Pressen, die meist zu zweien angeordnet sind, wird das Preßgut in der Wärmpfanne erwärmt, gelangt durch die seitliche Öffnung in das durch den hohlen Preßkolben *d* hindurchgehende Rohr *n* und fällt zwischen die Preßseiher *e* und *f*, wenn der Kolben sich in seiner höchsten Stellung befindet. Durch das Herabgehen des Kolbens wird das Preßgut nach unten gedrückt und infolge des nach unten enger werdenden Raumes zwischen den Seihern einem Druck von allen Seiten ausgesetzt. Das ausgepreßte Öl fließt durch die Löcher des Außenseihers in eine Ölschüssel *g* und durch die Löcher des Innenseihers in den Unterteil der Presse und wird von hier aus durch ein Rohr abgeleitet. Die Preßrückstände werden durch die rotierenden Messer *i* abgeschnitten und gelangen durch die drehbare Rinne *k* an eine Öffnung des Unterteils. Je nachdem das Preßgut mehr oder weniger Druck erfordert, wird durch Tiefer- oder Höherstellen des Außenseihers der ringförmige Querschnitt des Raumes zwischen den Seihern verkleinert oder vergrößert. Das Herabgehen und Zurückziehen des Preßkolbens wird durch ein unmittelbar auf die Presse arbeitendes Pumpwerk oder durch Akkumulator und Druckregler bewirkt. Die Presse braucht zum Betrieb 30—70 *Atm.* Druck. Durch den geringen Druck und die leichte Ölabfuhr nach 2 Seiten wird bewirkt, daß die Öltrubbildung relativ gering ist.

Auch hier ist die Leistungsfähigkeit von der Saat abhängig. Eine Preßeinrichtung, bestehend aus einer doppelten Wärmpfanne mit 2 Pressen, kann in 24h 40—45 *t* Kopra oder 45—50 *t* Raps verarbeiten. Dabei werden aus 100 *kg* Kopra ungefähr 50 *kg*, aus 100 *kg* Raps ungefähr 22 *kg* Öl ausgepreßt. Der Kraftbedarf ist bei der Einrichtung mit 2 Pressen etwa 20 *PS*. Die zweite Pressung erfolgt gewöhnlich auf Seiher- oder Etagenpressen.

Ein höherer Druck und dadurch eine Verbesserung der Ölausbeute soll durch eine Abänderung der HARBURGER EISEN- UND BRONZEWERKE A. G. erreicht werden: der ringförmige Zwischenraum

zwischen zylindrischen Seihern wird während des Pressens durch einen hydraulisch betätigten Gegenkolben unten abgeschlossen. Erst wenn die Pressung vollzogen ist, öffnet sich der Verschluß selbsttätig.

Eine Sonderstellung nimmt die MEINBERG-Presse (Abb. 71) der HARBURGER EISEN- UND BRONZEWERKE A. G., eine automatische Seiher- und Plattenpresse horizontaler Konstruktion, ein. Ein liegender Seiher ist oben und unten der ganzen Länge nach durch je eine Schieberplatte verschließbar. Bei geöffnetem oberen Schieber streicht ein Füllkasten über den Pressenraum und füllt ihn, bei geöffnetem unteren Schieber fällt der Preßkuchen heraus. Während der horizontale Preßkolben das Material gegen den Holm preßt, ist selbstverständlich der Preßraum durch beide Schieber geschlossen.

Kolben und Schieber werden hydraulisch betätigt, die Steuerung der beweglichen Teile erfolgt automatisch. Der Preßkasten faßt etwa 300 *kg* und kann stündlich 12mal gefüllt und entleert werden, so daß in 24h etwa 100 *t* verarbeitet werden können. Die Leistung ist also sehr groß; doch ist selbstverständlich ein Nachpressen auf Seiher- oder Etagenpressen erforderlich.

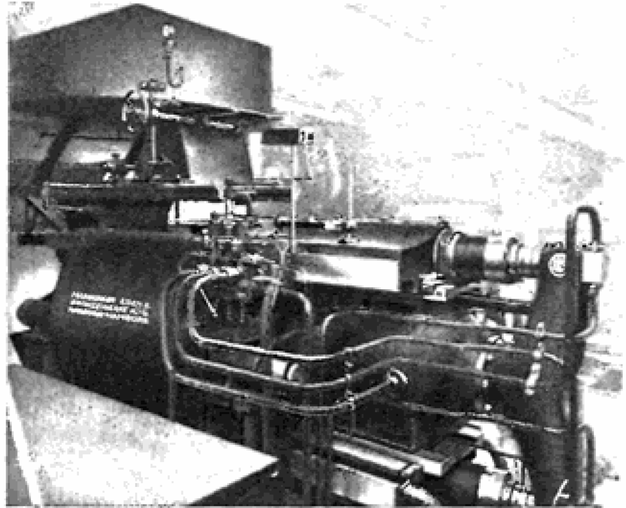


Abb. 71. MEINBERG-Presse der HARBURGER EISEN- UND BRONZEWERKE A. G., Harburg.

Die Schrauben- oder Schneckenpressen unterscheiden sich von den vorhergehend genannten automatischen Pressen durch die Art ihres Antriebes, der nicht hydraulisch ist, sondern von der Transmission aus erfolgt, und ferner dadurch, daß sie im wahren Sinne des Wortes kontinuierlich arbeiten, während die anderen zwar auch automatisch ununterbrochen in Gang sind, aber doch nach Füll-, Preß- und Entleerungsperiode getrennt.

Die Presse der V. D. ANDERSON COMPANY in Cleveland ist eine Schneckenpresse (Abb. 72).

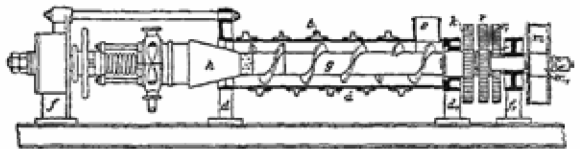


Abb. 72. ANDERSON-Presse.

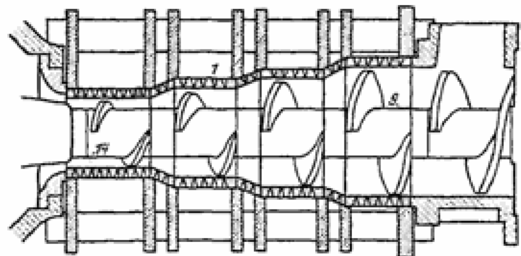


Abb. 73. Schnitt durch die Schneckenpresse der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Eine horizontale, zylindrische Kammer ist aus einzelnen, durch Bügel und Schrauben *b* zusammengehaltenen Stäben zusammengesetzt. In dem so gebildeten Stabseiher drückt eine Druckschnecke das bei *e* eintretende Preßgut gegen einen konisch geformten Widerstand *h* und bringt so das Öl allmählich zum Ausfließen durch die Schlitze des Seihers. Der Kegel *h* ist auf der Schneckenwelle verschiebbar und verengt oder erweitert die ringförmige Austrittsöffnung des Seihers, je nachdem er mehr oder weniger weit in die Öffnung hineingeschoben wird. Dadurch wird der Preßdruck geregelt. Von der seitlich angeordneten Vorgelegewelle aus werden Schneckenwelle und Druckschnecken durch Zahnräder *r*, *r'* angetrieben, die Zuführungsschnecke aber durch einen Riemen bei *m*. Sie kann sich, da sie mittels einer Hohlwelle *g* über die Hauptspindel gezogen ist, auf dieser unabhängig von den Druckschnecken bewegen. Dies hat den Zweck, die Zufuhr zu regeln: wenn der Druck im Seiher zu groß wird, dann gleitet der Riemen, und die Schnecke steht so lange still, bis entöltes Material die Presse verlassen hat und dadurch der Druck gesunken ist. Über der Presse befindet sich eine Förderschnecke in einem für Dampfheizung eingerichteten doppelwandigen Blechtrog. Darin wird das Preßgut gleichmäßig erwärmt und nach dem Rohr *e* gefördert, durch das es in den Seiher fällt. Am

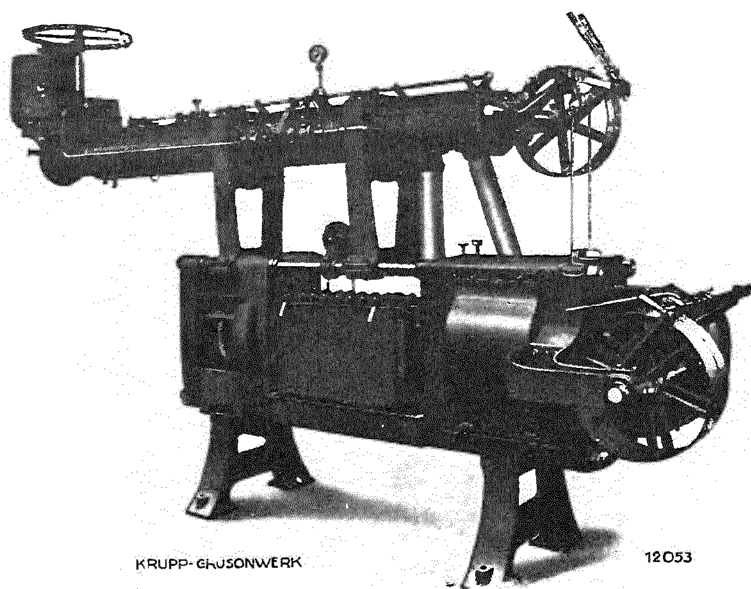


Abb. 74. ANDERSON-Presse der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Ende des Wärmetroges ist noch eine Öffnung angebracht, durch die überlaufendes Gut austreten kann. Die Rückstände treten in Form von etwa handgroßen muschelförmigen Stücken durch die ringförmige Öffnung rechts von *h* aus der Presse aus. Das Öl verläßt die Presse durch die Schlitze des Stabseihers und fließt durch ein halbzylindrisches Sieb, das eine Förderschnecke enthält, in eine Rinne. Der Trub, welcher oft in reichlichem Maße abfällt, wird durch die Förderschnecke in ein Becherwerk und von diesem wieder in den Wärmeapparat zurückgebracht.

Bei der neuesten Konstruktion einer Schneckenpresse der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G. (Abb. 73) wird das Material in einem sich stufenförmig verjüngenden Seiher *1* durch Preßschnecken *9* gepreßt und tritt bei *14* aus. Die beiden Schnittzeichnungen, Abb. 72 und 73, zeigen den Hauptunterschied zwischen der ursprünglichen ANDERSON-Presse und dieser Konstruktion.

Die Presse ist als Vorpresse für Kopra, Palmkerne, Erdnüsse und Raps geeignet und verarbeitet 40—50 *t* Rohstoff in 24^h. Antriebskraft und Verschleiß sind nach dem Urteil der Verbraucher außerordentlich gering. Ein besonderer Vorteil dieser Pressen ist auch der einfache Antrieb und der geringe Platzbedarf.

Verarbeitung der Rohstoffe durch Extraktion.

Durch die Operation des Pressens kann nicht alles Öl aus dem ölhaltigen Gut gewonnen werden. Die Preßkuchen enthalten noch 4—12% Öl, was einen Verlust von $^1/_{10}$—$^1/_4$ des ursprünglich vorhandenen Öles bedeutet, einen Verlust, den weder die Gewichts- noch die Werterhöhung der Preßkuchen durch den größeren Ölgehalt ausgleicht. Eine andere Methode der Ölgewinnung, das Auskochen mit Wasser, ist seit altersher und auch heute noch besonders im exotischen Kleinbetrieb in Gebrauch. Das Wasser verdrängt hierbei das Öl aus den Zellen; da es sich aber mit dem Öl nicht mischt und die Zellwände nicht benetzen kann, ist die Verdrängung unvollständig. Daher war es ein großer Fortschritt, mit Öl mischbare Flüssigkeiten zur Anwendung zu bringen. Diese wirken auf doppelte Weise: durch Diffusion und durch Verdrängung.

Die Extraktionsmittel.

Als solche kommen in Betracht: Schwefelkohlenstoff, s. d.; Benzin, über Gewinnung s. unter Erdöl, Bd. **IV**, 495; über Eigenschaften und Anforderungen an leichtes Extraktionsbenzin s. Bd. **IV**, 580; Benzol s. Bd. **I**, 264; Tetrachlorkohlenstoff („Tetra“ genannt) s. d.; Trichloräthylen („Tri“) s. Bd. **I**, 159.

Eine Reihe anderer Extraktionsmittel, die vorgeschlagen und zum Teil vorübergehend auch verwendet wurden, sei nur genannt. Es sind dies: Äther, Aceton, Chloroform, Schwefeldioxyd, flüssiges Kohlendioxyd, in neuerer Zeit Methylen- und Äthylenchlorid.

Die Forderungen, die man an ein Fettextraktionsmittel stellt, sind in keinem der gebräuchlichen völlig vereinigt: Man verlangt, daß es 1. nicht feuergefährlich und nicht explosiv, 2. nicht gesundheitsschädlich, 3. chemisch möglichst einheitlich zusammengesetzt, 4. sowohl aus dem extrahierten Öl wie aus den Rückständen vollständig entfernbar sei, daß es 5. die Extraktionsapparate nicht angreife und daß 6. das Arbeiten mit dem betreffenden Lösungsmittel wirtschaftlich sei.

Die Wirtschaftlichkeit ist von dem Anschaffungspreis, aber auch von dem Verlust an Lösungsmittel während des Betriebes, die Höhe des Verlustes von der Güte der Apparatur, vom *Kp* und von der Dampftension abhängig. Vom *Kp*, der spezifischen Wärme und der latenten Verdampfungswärme ist auch die Wärmemenge abhängig, die man zum Verdampfen der Extraktionsmittel nach der Destillation benötigt, und die Wassermenge, die zur Kondensation der Dämpfe erforderlich ist (vgl. darüber Extraktion, Bd. **IV**, 806).

Vergleicht man das Preßverfahren mit dem Extraktionsverfahren, so hat das letztere, wie erwähnt, vor allem eine größere Ölausbeute für sich. Es bleiben nämlich nur $^1/_2$–2% Öl in den Rückständen gegenüber 4–12% bei dem Preßverfahren. Auch die Anlagekosten sind für eine Ölextraktionsanlage kleiner als für eine Pressenanlage.

Zum Vergleiche der Beschaffenheit der nach den beiden Verfahren gewonnenen Öle muß man berücksichtigen, daß auch beim Pressen eine Extraktion stattfindet, u. zw. eine Extraktion, bei der das zu gewinnende Öl die Rolle des Lösungsmittels spielt. Es löst noch andere, nicht fettartige Stoffe, wie z. B. Farbstoffe, Schleimsoffe, Eiweißstoffe u. s. w., und führt sie als Verunreinigungen mit sich. Bei der Extraktion hat man es, unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, mit 2 Lösungsmitteln zu tun, mit dem eigentlichen Extraktionsmittel und mit dem Öl. Benzin, Tri und andere Extraktionsmittel besitzen für manche im Extraktionsgut enthaltene Stoffe, die beim Pressen zurückbleiben, Lösungsvermögen, das insbesondere für Farbstoffe größer ist als die des Öles, andererseits geringer für Schleim- und Eiweißstoffe. Benzin erschwert auch die Aufnahme von Oxyfettsäuren und harzartigen Stoffen.

Da die einen wie die anderen Verunreinigungen durch die nachfolgende Reinigung entfernt werden müssen, aber auch entfernt werden können, da es insbesondere bei der Verwendung reiner, einheitlicher Lösungsmittel möglich ist, ihre letzten Spuren aus dem Öl zu vertreiben, so daß sich Extraktionsöle auch zu Speisezwecken verwenden lassen, ist es ein Unrecht, Extraktionsöle minder zu bewerten. Nur die kaltgepreßten Öle stehen, wie über den warmgepreßten, auch über den Extraktionsölen, da die niedrige Temperatur das Lösungsvermögen des Öles für die genannten Verunreinigungen vermindert, somit eine nachherige Reinigung, insbesondere die Anwendung von Wärme und Dampf, überflüssig macht. Dadurch bleibt diesen Ölen das natürliche Aroma erhalten.

Extraktionsmehle sind noch immer schwerer zu verkaufen als Preßkuchenmehle. Das Vorurteil gegen sie stammt aus der Zeit, in der man das Lösungsmittel noch nicht vollständig aus den Rückständen der Extraktion vertreiben konnte. Der Verminderung des Ölgehaltes steht eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes gegenüber.

Der Extraktion geht eine Reinigung der Saat und eine Zerkleinerung voraus. Diese Zerkleinerung hat den Zweck, die Zellen zu öffnen und so den Austritt des Öles zu erleichtern. Man geht aber mit der Zerkleinerung nicht so weit wie vor dem Pressen und gibt dem Extraktionsgut ein blätteriges Gefüge, indem man es durch Walzen mit Differentialgeschwindigkeit (s. S. 188) gehen läßt, damit keine Klumpenbildung des feinpulverigen Materials eintreten kann, welche dem Lösungsmittel den Zutritt verhindern würde. Ein Anwärmen erfolgt nicht. Die etwa notwendige höhere Temperatur gibt man dem Lösungsmittel. Auch ein Trocknen ist bei der Extraktion von vegetabilischen Stoffen nicht üblich, da Benzin und Tri auch feuchtes Material entölen. Dagegen trifft man ein Trocknen vor der Extraktion

manchmal bei der Entölung von Knochen und bei stark wasserhaltigem Material, z. B. Fischen u. ä. Kleberreiche Materialien lassen sich schwerer entölen als kleberarme; daher ist auch die Leistungsfähigkeit der Apparatur je nach dem Material verschieden.

Die Extraktion ist eine Diffusion einerseits des Lösungsmittels, andererseits des Öles durch das Zellgewebe, die umso rascher vor sich geht, je ölärmer das Lösungsmittel ist, je größer der Konzentrationsunterschied ist. Es wird daher von Vorteil sein, das Lösungsmittel nicht bis zur völligen Sättigung in Berührung mit dem Extraktionsgut zu lassen, sondern es durch frisches Lösungsmittel zu ersetzen. Es ist ferner vorteilhafter, wiederholt mit kleineren Mengen, als weniger oft mit großen Mengen zu extrahieren. Es ist jedoch unwirtschaftlich, die Wiederholung der Extraktion bis auf die Gewinnung des letzten Ölrestes auszudehnen, weswegen die Extraktionsrückstände noch $^1/_2$–2% Öl enthalten.

Die Extraktionsapparate.

Über die bei der Extraktion verwendete Apparatur s. Bd. **IV**, 796 u. ff.; insbesondere dienen zur Extraktion von Fetten und Ölen die in Abb. 391 und 392 (S. 799) wiedergegebenen Apparate, bei denen die Extraktion entweder in der Kälte oder in der Wärme (Abb. 392) vorgenommen werden kann. Neben diesen Apparaten mit einfacher Verdrängung sind noch Apparate mit systematischer Anreicherung in Gebrauch, deren Wirkungsweise, Vorteile u. s. w. unter Extraktion, Bd. **IV**, S. 794, 799, geschildert sind (vgl. Abb. 390). Derartige Extraktionsbatterien erfordern größere Anlagekosten als die Apparate mit einfacher Verdrängung; dagegen nützen sie die Lösefähigkeit der Extraktionsmittel besser aus, so daß man, auf gleiche Mengen Extraktionsgut gerechnet, mit weniger Lösungsmittel auskommt. Sie eignen sich daher besonders für die Extraktion großer Mengen. Da man aus gleichem Grunde *konz.* Lösungen erhält, ist die zur Destillation notwendige Dampfmenge geringer, wodurch die Betriebskosten verringert werden.

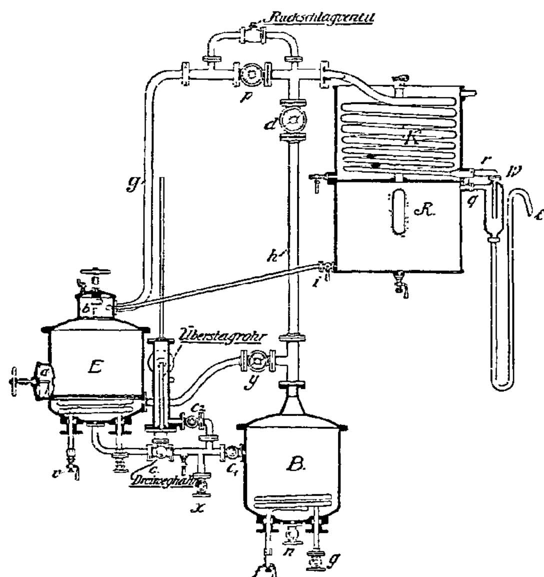


Abb. 75. Extraktionsapparat nach BORNEMANN von WEGELIN & HÜBNER A. G., Halle a. d. S.

Die bei jederlei Extraktion verwendbare Apparatur ist in Bd. **IV**, 796 ff., ausführlich besprochen. Nachstehend ist daher nur auf jene Apparate hingewiesen, die für die Extraktion von Ölen und Fetten in Betracht kommen.

Jede Extraktionsapparatur besteht aus 4 Hauptteilen: dem Extraktor, dem Destillator, dem Kondensator und dem Lösungsmittelreservoir. Bei dem Apparat von MERZ (s. Bd. **IV**, 799, Abb. 391) sind die ersten 2 miteinander vereinigt und ebenso die letzten 2. Ein anderes Beispiel eines Apparates für einfache Verdrängung ist der Extraktionsapparat nach BORNEMANN, ausgeführt von WEGELIN & HÜBNER A. G., Halle a. d. S, bei welchem Extraktor und Destillator voneinander getrennt sind (Abb. 75).

Bei der kalten Extraktion fließt das Lösungsmittel aus dem Reservoir *R* in den Extraktor *E*, nimmt auf seinem Wege Öl auf (das ölhaltige Lösungsmittel heißt Miscella), tritt in den Destillator *B* ein und wird dort verdampft; das im Kondensator *K* verflüssigte Lösungsmittel sammelt sich im Reservoir *R*.

Bei der warmen Extraktion nehmen die Lösungsmitteldämpfe ihren Weg nicht direkt in den Kondensator (*d* geschlossen), sondern durch den Extraktor *E*, wo sie sich zum Teil verflüssigen, so daß neuerlich Lösungsmittel, u. zw. warmes, Öl auflöst und in den Destillator *B* zurückfließt.

Die Verluste an Extraktionsmittel betragen $^1/_2$–2%, die zur Extraktion notwendige Dampfmenge 75–150%, berechnet auf die Gewichtsmenge des zu extrahierenden Materials.

Die größeren Apparate werden durchaus aus Schmiedeeisen hergestellt, bei kleineren, bis zu 2000 *l* Extraktorinhalt der Extraktor und der Destillator auch aus Gußeisen oder Kupfer. Der Extraktorinhalt kann bis zu 10 000 *l* betragen.

Rührwerke, bei stehenden Extraktoren von unten angetrieben (z. B. HEWEL, *D. R. P.* 372 276), erleichtern die Extraktion von pulverigen Materialien, z. B. bei der Rückgewinnung von Öl aus Bleicherde.

Die Durchmischung des Lösungsmittels mit dem Extraktionsgut kann anstatt durch ein Rührwerk auch dadurch erfolgen, daß ein liegender Extraktor selbst rotiert. Die rotierenden Extraktionsapparate enthalten Filterelemente eingebaut, die mit Gaze oder Filtertuch überzogen werden und ermöglichen, manche auch während der Rotation, die Miscella von dem ausgelaugten Material zu trennen. Bei dem Apparat von OTTO WILHELM, Stralsund, sind die Filterelemente mit Dampfschlangen heizbare Zylinder, deren Achse senkrecht zu der des Apparates steht (*D. R. P.* 289 959 und 370 665, Bd. IV, 803, Abb. 393). Der Extrakteur von SCHLOTTERHOSE & CO., Geestemünde, besitzt zwei exzentrisch in der Längsachse des Apparates angeordnete, mit einer Sammelkammer verbundene Filterrohre (*D. R. P.* 347 394, Bd. IV, 803, Abb. 394 und 395).

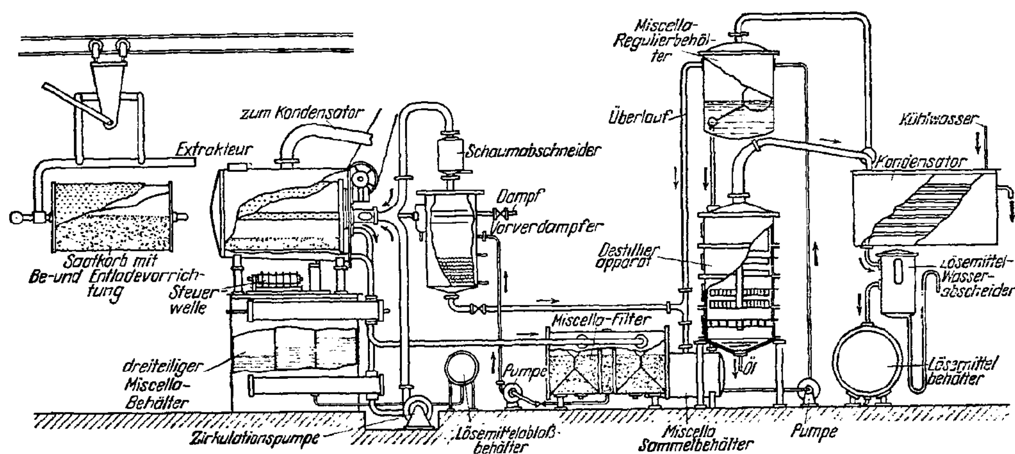


Abb. 76. Schematische Darstellung der Extraktionsmaschine von A. BORSIG, Berlin-Tegel.

Auch die „Auslaugetrommel" von WEGELIN & HÜBNER, Halle a. d. S. (*D. R. P.* 363 581), hat in ähnlicher Weise ein an der Innenwand liegend angeordnetes Filterrohr, während in dem Extrakteur der HARBURGER EISEN- UND BRONZEWERKE A. G. die Filterfläche als Flachfilter ausgebildet und fest in den Apparat eingebaut ist.

Da auch in den Poren des Extraktionsgutes enthaltene Luft eine weitgehende Entfettung erschwert, was besonders bei der Knochenentfettung (s. S. 250) fühlbar wird, besteht eine Reihe von Vorschlägen, die Luft durch die Dämpfe des Lösungsmittels zu verdrängen. Die Extraktion erfolgt natürlich auch hier erst durch das flüssige Lösungsmittel nach der Kondensation der Dämpfe (*D. R. P.* 31465, 378 550 und E. SCHLENKER, *Chem.-Ztg.* **1929**, 838).

Eine der jüngsten Extraktionseinrichtungen, die gleichfalls mit liegenden Extraktoren und rotierendem Materialbehälter arbeitet, ist die Extraktionsmaschine (Abb. 76) von A. BORSIG, Berlin-Tegel, System SIMON, *D. R. P.* 453 253; *E. P.* 288 670 u. a. Sie arbeitet selbsttätig und kontinuierlich, u. zw. mit Chargen von nur 60–90 *kg*. Zur Verarbeitung großer Mengen werden mehrere Apparate-Aggregate aneinandergegliedert. Da 40 Chargen in 24^h entfettet werden können, ist die Leistung des Normalaggregates 2,4–3,6 *t* in dieser Zeit. Seine Brauchbarkeit, besonders für größere Anlagen, wird dieses System erst zu beweisen haben.

Ein mit Saatgut gefüllter Korb wird in den Extraktor eingeführt, wo er nach Einschaltung eines Getriebes zu rotieren beginnt. Gleichzeitig strömt durch automatische Öffnung eines Ventils

die konzentrierte Miscella aus dem Miscellafilter nach dem Vorverdampfer. Die sich hier entwickelnden Lösungsmitteldämpfe dringen durch eine gelochte Welle in den Korb, während das durch das Lösungsmittel extrahierte Öl in den Miscellafilter abläuft. Vom Vorverdampfer wird die hochkonzentrierte, gesättigte Lösung nach dem Miscella-Zwischenbehälter geführt und ist nun fertig zur Destillation. Um das Saatgut vollständig zu entölen, wird es durch automatische Betätigung einiger Ventile abwechselnd vorgewärmt und gewaschen, d. h. mit Lösungsmitteldämpfen und Miscella behandelt. Nach jeder Vorwärmung durch die im Vorwärmer erzeugten Lösungsmitteldämpfe erfolgt also eine Waschung mit Miscella aus dem dreiteiligen Miscellabehälter, u. zw. jeweils mit einer anderen Konzentration. Nachdem die vorangegangenen Operationen fast alles Öl entfernt haben, wird die Saat nunmehr mit reinem Lösungsmittel gewaschen. Das Lösungsmittel wird mittels Dampfes aus dem Schrot ausgeblasen, im Kondensator niedergeschlagen und läuft von dort aus wieder dem Lösungsmittelbehälter zu. Die ganze Anlage arbeitet also vollkommen mechanisch und automatisch. Die einzigen von Hand aus zu betätigenden Operationen sind: Füllen und Einsetzen des Korbes in den Extraktor, Einstellen der Steuerwelle, Herausnehmen und Entleeren des Korbes.

Infolge der kontinuierlichen Destillation wird weniger Dampf sowohl je Zeiteinheit als auch je 1 *t* verarbeiteten Saatgutes benötigt. An umlaufender Lösungsmittelmenge wird nur ein Viertel des sonstigen Bedarfes notwendig, wodurch der Verlust an Lösungsmittel ebenfalls geringer wird.

Es wurden auch Apparate vorgeschlagen, bei denen das Extraktionsgut kontinuierlich im Gegenstrom durch das Lösungsmittel geführt wird und kontinuierlich den Apparat verläßt.

Die stetig arbeitende Extraktionskolonne nach BORRMANN, Essen (*D. R. P.* 403 252), ist ein hoher, durch eigentümlich geformte Zwischenwände in Kammern geteilter Zylinder. In den Kammern drehen sich an einer gemeinsamen Welle befestigte Rührflügel. Das Material tritt von oben, das Lösungsmittel von unten ein.

In der Extraktionsanlage von BOLLMANN, Hamburg (*D. R. P.* 303 846, 322 446, 324 142 und 355 569), wird das Extraktionsgut in paternosterartig angeordneten Siebkasten zuerst nach unten, dann nach oben geführt. Auf der absteigenden Seite nimmt ein Sprühregen von bereits ölhaltigem Lösungsmittel einen Teil des Ölgehaltes weg, auf der aufsteigenden wäscht ein dem teilweise ausgelaugten Saatgut entgegenkommender Sprühregen von frischem Lösungsmittel den Rest des Öles aus.

Keiner dieser und vieler anderer kontinuierlicher Extraktionsapparate hat, soweit es bekannt ist, bisher größere Bedeutung erlangt.

Als Beispiel für eine Apparatur mit systematischer Anreicherung diene der in Bd. IV, Abb. 390, dargestellte Mehrkörper-Extraktionsapparat (Extrakteurbatterie). In ihm kommt das frische Saatgut mit dem bereits stark ölhaltigen Lösungsmittel, das nahezu ausgelaugte mit frischem Lösungsmittel zusammen.

Manchmal wird das Extraktionsverfahren mit dem Preßverfahren kombiniert, d. h. es folgt z. B. dem normalen Preßvorgang eine Extraktion der entsprechend zerkleinerten Kuchen. Hierher gehört die Gewinnung des Sulfurolivenöls aus den Sanza genannten Preßrückständen (s. S. 236).

Auch die Verfahren von FAUTH (*D. R. P.* 356 304, 441 362) und der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G. (*D. R. P.* 454 822) stellen eine Verknüpfung von Extraktion und Pressung vor. Das zerkleinerte Gut wird mit wenig Lösungsmittel angeteigt und in einer ANDERSON-Presse (s. S. 203) einer Pressung unterworfen. Die Preßrückstände werden in einer Schnecke neuerdings mit Lösungsmittel angerührt und werden einer zweiten ANDERSON-Presse zugeführt. Dieser Vorgang wiederholt sich einige Male, u. zw. in einem geschlossenen System und nach dem Anreicherungsprinzip. Der hier zugrunde liegende Gedanke ist vielversprechend.

II. Gewinnung der tierischen Öle und Fette.

Für die Gewinnung der tierischen Fette und Öle kommt in erster Linie das Ausschmelzen, erst in zweiter das Extrahieren und Pressen in Betracht.

Das Rohmaterial für die Gewinnung der tierischen Fette und Öle, das tierische Fettgewebe, ist dem Verderben viel mehr ausgesetzt als die pflanzlichen Rohmaterialien für die Ölgewinnung. Es geht ein Zersetzungsprozeß vor sich, wobei ein widerlicher Fäulnisgeruch auftritt, der bei verderbenden Fischen oder Fischteilen am lästigsten ist. Wenn es sich, wie bei der Gewinnung von Speisetalg, um ein Rohmaterial für Speisezwecke handelt, ist daher besonders für ein rasches Verarbeiten zu sorgen, um die Öle und Fette von Feuchtigkeit und vom Zellgewebe zu befreien und dadurch vor deren verderblichem Einfluß zu schützen. Falls ein sofortiges Verarbeiten nicht möglich ist, soll die Aufbewahrung unter möglichst günstigen Verhältnissen und nur kurze Zeit stattfinden. Das Fettgewebe der Rinder, der Rohtalg, wird unmittelbar nach der Schlachtung ausgelöst, sortiert

und in luftige, im Sommer künstlich gekühlte Räume zum Kühlen und Trocknen gebracht. Große Stücke werden aufgehängt, kleinere auf Hürden gelegt. Eisenteile, die mit dem Rohtalg in Berührung kommen könnten, sind zu verzinken. Die ursprünglich weichen, glatten Stücke schrumpfen zusammen und werden so hart, daß sie sich zerbrechen lassen. Manchmal wird der Rohtalg auch in besonderen Bottichen unter fließendem Wasser aufbewahrt. In diesem Falle werden durch das Wasser auch Blutteilchen und andere Verunreinigungen mitgerissen. Bei anderen Konservierungsmethoden werden fäulnishemmende Stoffe zugesetzt. Für die Konservierung von Fischen, Fischteilen und Knochen sind keine besonderen Methoden in Gebrauch.

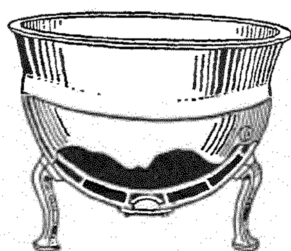


Abb. 77. Fettschmelzkessel mit doppeltem Boden für indirekte Dampfheizung.

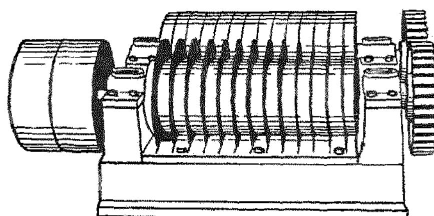


Abb. 78. Rohfettschneidemaschine von BRECHT B. S. Co., St. Louis.

Eine Reinigung des Rohmaterials vor der weiteren Behandlung findet nur bei Rohtalg und bei den Knochen statt. Bei ersterem wird ein Ausschneiden der Sehnen und Fleischteile mit der Hand und darauf ein Auswaschen zur Entfernung der Blutteilchen vorgenommen, bei letzteren nur ein Auswaschen. Das Auswaschen erfolgt in rotierenden Trommeln, in denen das Wasser dem Material auf seinem Wege entgegengespritzt wird. Das abfließende Wasser gibt in Fettfängern etwa mitgerissene Fetteilchen wieder ab.

Wie für die Gewinnung der pflanzlichen, so müssen auch für die der tierischen Fette und Öle die Zellen geöffnet werden, um ihnen das Fett oder Öl möglichst vollständig entziehen zu können, es muß also auch hier eine Zerkleinerung des Rohmaterials stattfinden, gleichgültig ob nachher ein Ausschmelzen, Pressen oder Extrahieren folgen soll.

Größere Stücke, wie sie bei Rinderrohtalg und Walfischspeck vorkommen, gehen zunächst durch eine Rohfettschneidemaschine (Abb. 78).

Diese besteht aus 2 mit 225 Umdrehungen in der Minute sich drehenden Walzen, von welchen die eine kreisrunde Messer, die andere diesen entsprechende Einschnitte besitzt. Das mit der Hand aufgebrachte Rohfett wird gleichzeitig in streifenförmige Stücke zerschnitten und gequetscht.

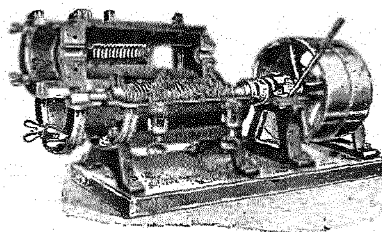


Abb. 79. Talgwolf der MASCHINENBAU A. G., Golzern i. S.

Eine weitergehende Zerkleinerung wird durch Maschinen erreicht, bei welchen die Messer sägeartig gezähnt sind. Die vollständige Zerkleinerung besorgen aber Quetsch- oder Schneidemaschinen. Die ersteren sind Walzenstühle mit einem oder zwei Walzenpaaren, ähnlich denen für die Ölsaatzerkleinerung. Die Walzen sind geriffelt oder gezahnt und drehen sich mit verschiedener Geschwindigkeit; sind zwei Walzenpaare vorhanden, dann ist das obere gröber geriffelt oder gezahnt als das untere.

Am meisten und mit bester Wirkung sind Schneidemaschinen in Anwendung, die den bekannten Wurstmaschinen ähnlich konstruiert sind und in ihren wesentlichen Teilen aus einem Messerkreuz bestehen, welches vor einer durchlochten Scheibe rotiert und das ihm durch eine Schnecke zugeführte Rohfett zerschabt. Diese Maschinen werden bis zu einer Leistungsfähigkeit von 5000 *kg* in der Stunde

ausgeführt. Ein anderer Apparat hat rotierende Schneide- und feststehende Gegenmesser in einer aus der Abb. 79 ersichtlichen Anordnung (Talgwolf).

Bei der Fettgewinnung aus Fischen und Fischteilen wendet man in neuerer Zeit ähnliche Apparate an. Auch die Knochen bedürfen vor der Entfettung einer Vorzerkleinerung (vgl. Gelatine und Leim).

Das Ausschmelzen. Man unterscheidet die Trockenschmelze, bei der das Schmelzgut nicht mit Wasser oder Dampf zusammenkommt, u. zw. über direktem Feuer, mittels Dampfes, heißen Wassers oder heißer Luft, und die Naßschmelze, bei der die Wärmeübertragung direkt durch Wasser oder Dampf erfolgt.

1. Die Trockenschmelze über direktem Feuer ist das älteste Verfahren, wird aber heute nur noch in Kleinbetrieben angewendet. Hierzu dient ein eiserner oder kupferner Kessel, der entweder gut eingemauert oder in einen eisernen Ofen eingesetzt ist. Das fein zerkleinerte Rohfett wird durch ständiges Rühren mit Krücken oder Rührwerk vor dem Überhitzen an der Kesselwand bewahrt und so lange erhitzt, bis alles Wasser vertrieben ist. Mittels Seiher werden die „Grieben", soweit sie nicht zu Boden gesunken sind, abgeschöpft. Das Brennmaterial wird gut ausgenutzt, die Ausbeute ist aber unvollkommen und das Fett selbst geringwertig, da das „Anbrennen" nicht ganz zu vermeiden ist. Die Geruchentwicklung erschwert das Arbeiten und belästigt die Anwohner. Dunstabzüge, auch ein Ableiten der Dämpfe in die Feuerung, können da etwas abhelfen.

2. Die Schmelze mit indirektem Dampf in doppelwandigen Kesseln gibt ein besseres Produkt und vermeidet das Anbrennen fast vollständig. Aus diesem Grunde ist auch die Geruchsbelästigung geringer. In Amerika werden zum Ausschmelzen von Schweinefett Schmelzkessel von der abgebildeten Form (Abb. 77) gerne verwendet. Hierher gehören auch offene Bottiche aus Eichenholz mit Rührwerk und Heizschlange.

3. Die Heißwasserschmelzapparate sind in ihrer einfachsten Form Gefäße mit Doppelmantel. Im Mantelraum wird heißes Wasser durch direkten Dampf oder durch eine geschlossene Heizschlange erhitzt (Wasserbad, Marienbad, Bain Marie, Bagno di Mario).

In vollkommenerer Ausgestaltung werden Heißwasserschmelzapparate, z. B. nach PFÜTZNER (*D.R.P.* 63537), von GÖHRIG & LEUCHS A. G., Darmstadt, ferner in einer der PFÜTZNERschen dem Prinzip nach ähnlichen Form von der MASCHINENBAU A. G. GOLZERN-GRIMMA ausgeführt. In beiden Apparaten wird das Rohmaterial nicht nur von der Wandung aus, sondern auch vom Rührmechanismus aus erwärmt.

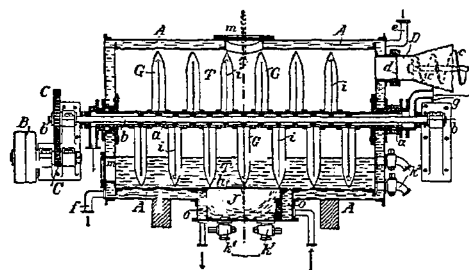


Abb. 80. Schmelzapparat von PFÜTZNER.

Der PFÜTZNERsche Apparat (Abb. 80) ist im wesentlichen eine doppelwandige horizontale Trommel *T* mit einer hohlen Welle *a*, welch letztere hohle Rührarme *G* trägt. Die Welle wird mittels der Achse *b* von der Scheibe *B* durch die Räder *C C* angetrieben. Die Rührflügel sind im Innern durch Scheidewände *i* in der Weise geteilt, daß das heiße Wasser, welches bei *g* an einem Ende der hohlen Welle eintritt, sie alle passiert, bevor es am anderen Ende austritt.

Das zerkleinerte Fett wird der Trommel an der einen Querwand bei *D* durch eine Schnecke *c* zugeführt und durch das Sieb *d* durchgedrückt. Das geschmolzene Fett gelangt an der tiefsten Stelle der Trommel durch einen Siebboden *h* in den Talgsammler *J*, von wo es durch *k'* in die Klärgefäße abgelassen werden kann. Die Grieben werden durch ein Mannloch *m* entfernt. Bei *e* erfolgt der Eintritt, bei *f* der Austritt des zur Heizung des Doppelmantels *A* dienenden heißen Wassers. *O* ist ein Heißwassermantel zum Flüssighalten des Talgs.

Der Apparat der MASCHINENBAU A. G. GOLZERN-GRIMMA (Abb. 81 und 82) unterscheidet sich von dem PFÜTZNERschen durch seine Form – er ist nicht eine allseits geschlossene Trommel, sondern eine durch Klappdeckel verschließbare Mulde – und durch das Rührwerk, welches aus einem System von Röhren besteht.

Beide Apparate werden mit warmem Wasser geheizt, wenn sie zur Herstellung von Premier jus (s. Speisefette u. Speiseöle) dienen, für minder feine Materialien mit heißem Wasser.

4. Heißluftapparate haben den Vorteil, daß das heiße Fett nicht lange mit dem Zellgewebe in Berührung bleibt, bringen aber das Fett unter den ungünstigen Einfluß der heißen Luft. Sie sind also für die Erzeugung von Speisefett unbrauchbar, für die technischer Fette nicht notwendig.

5. Bei der Naßschmelze erzeugen Wasser oder Dampf durch direkte Berührung die zum Ausschmelzen notwendige Temperaturerhöhung und tragen auch durch eine allerdings unvollkommene Verdrängung des Fettes aus den Zellen zur Vergrößerung der Ausbeute bei.

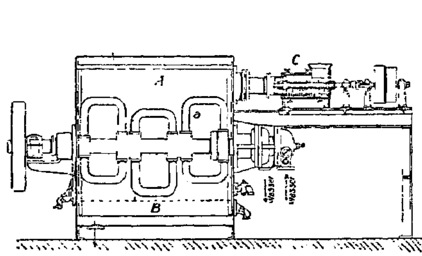


Abb. 81. Längsschnitt.

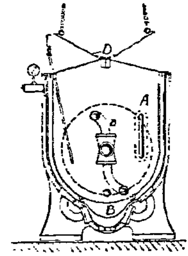


Abb. 82. Querschnitt.

Heißwasserschmelzapparat der MASCHINENBAU A. G., GOLZERN-GRIMMA.
A Mulde; *B* kleine Mulde mit Siebblech; *a* Rührer; *C* Zerkleinerungsvorrichtung; *D* Klappdeckel.

Das Ausschmelzen mit Wasser wird insbesondere bei der Verarbeitung von Rinderrohtalg zu Oleomargarin angewendet. Man benutzt dazu Holzbottiche, die mit Rührer und Dampfzufuhr versehen sind. Auch solche aus verzinntem Eisenblech, umgeben mit einem Wassermantel, der ein Konstanthalten der Temperatur gestattet, und einem gelenkig angebrachten Tastrohr, welches ermöglicht, das geschmolzene Fett aus jeder Höhe abzulassen, sind in Gebrauch.

In den Bottich wird zunächst Wasser gebracht und durch den Dampf über die Schmelztemperatur des Talgs, also auf ungefähr 50° erwärmt. Dann gibt man etwas bereits ausgeschmolzenen Talg und zuletzt das zerkleinerte Rohfett hinein. Zu hohe Temperatur und zu kräftiges Rühren geben durch die verstärkte Einwirkung der Eiweißstoffe des Zellgewebes dem Fett einen schlechten Geschmack und können Anlaß zu schwer zerstörbaren Emulsionen (sog. Verleimen der Schmelze) sein. Zu niedrige

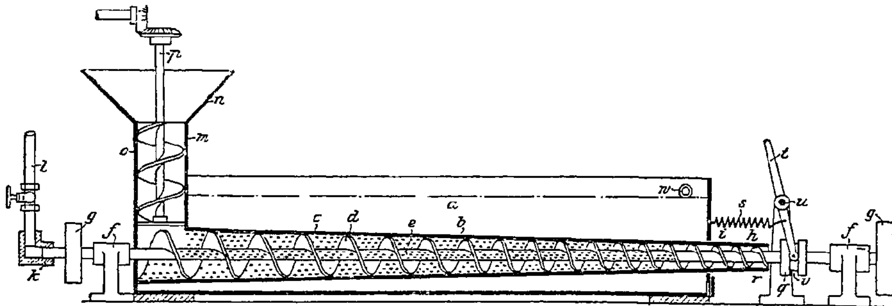


Abb. 83. Vorrichtung zur Gewinnung von Fischöl nach WACKER.

Temperatur oder zu schwaches Rühren führt zu lästiger Klumpenbildung. Das Rühren soll durch eine kreisende, nicht durch eine durchmischende Bewegung erfolgen. Dieser Forderung entspricht die Rechenform des Rührwerkes. Ist die Schmelze zu Ende, so stellt man das Rührwerk ab und fördert das Absitzen durch Zusatz einer *konz.* Salzlösung, wohl auch durch festes Salz, welches man über die Oberfläche streut. Oft wird auch von Anfang an dem Wasser zur Vermeidung des Verleimens etwas Salz zugesetzt.

Das Ausschmelzen oder Auskochen wird auch zur Gewinnung von Tran in großen eisernen Kesseln angewendet und war früher auch für die Gewinnung des Knochenfettes üblich. Für die Herstellung von Klauenöl und Schafpfotenöl ist es heute noch in Gebrauch.

Im Apparat von CHARLES WACKER (*D. R. P.* 135 566), der hauptsächlich der Trangewinnung dient, wird das zerkleinerte Material im kochenden Wasser mittels einer Schnecke durch eine durchlochte, sich konisch verengende Röhre *c b* (Abb. 83) gedrückt; gleichzeitig wird bei *l* Dampf durch die gleichfalls durchlochte Welle *e* der Schnecke *d* geschickt.

Das Material wird bei *n* aufgegeben, durch die Schneckenpresse vorwärts getrieben und beim Durchgang durch die Röhre gleichzeitig ausgekocht und ausgepreßt, während das Öl im Behälter *a* emporsteigt und bei *w* abläuft. Ist das Material bei *r* angekommen, so bildet es einen festen Pfropfen,

der auf die Verschlußscheibe bei *q* drückt und sie vom Behälter entfernt, wodurch das Material herausfallen kann. Durch den Hebel *t* und die Feder *s* kann die Verschlußscheibe bewegt werden.

Um die Zellmembran für das Ausschmelzen geeigneter zu machen, gibt man dem Aufschmelzwasser 5—8% Schwefelsäure zu (Säureschmelze). In diesem Falle verwendet man verbleite Holzbottiche mit offener oder geschlossener Bleischlange.

Der Gefahr des Emulgierens bei Verwendung von direktem Dampf begegnet man durch Zusatz von Salz oder durch Erhöhung des Säurezusatzes. Die Säureschmelze wird für das Ausschmelzen der Rohfette wegen der geringeren Qualität des erhaltenen Produktes nicht mehr verwendet, wohl aber für die Aufarbeitung der bei anderen Ausschmelzmethoden verbleibenden Rückstände, insbesondere auch für die Rückstände der Lederleimfabrikation.

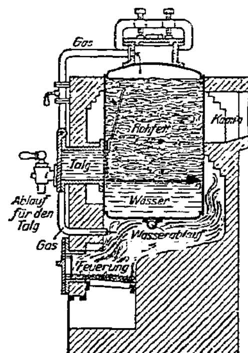


Abb. 84. Schmelzapparat nach HESSELBACH (aus HEFTER).

Das Ausschmelzen mit direktem Dampf kann ohne und mit Überdruck erfolgen. Im ersten Falle muß der Zerkleinerung genügende Sorgfalt zugewendet werden, da nur der gespannte Dampf bei genügend langer Einwirkung zerstörend auf das Zellgewebe wirkt.

Ein Beispiel für einen ohne Überdruck arbeitenden Apparat ist der Schmelzapparat von K. HESSELBACH in Kitzingen (Abb. 84).

Der Kessel ist durch einen Siebboden in zwei Teile geteilt. Unterhalb des Siebbodens ist er mit Wasser gefüllt, welches eine direkte Feuerung in den das Ausschmelzen besorgenden Dampf verwandelt. Auf den Siebboden kommt das zerkleinerte Rohmaterial. Das ausgeschmolzene Fett fließt durch das seitliche Sieb in den Sammelraum, aus dem es durch den Hahn entfernt werden kann. Die Wasserdämpfe führen die sich entwickelnden übelriechenden Dämpfe durch ein Abzugrohr in die Feuerung.

Hochdruckschmelzkessel (Digestoren). In dem unter Druck arbeitenden Schmelzapparat kann der Dampf im Apparat selbst erzeugt werden, indem der als Dampferzeuger dienende Teil durch eine Scheidewand von dem oberen getrennt wird, oder der Dampf wird in einer besonderen Anlage hergestellt.

Der Apparat (Abb. 85) besteht aus 8—10 *mm* starkem Schmiedeeisenblech, ist ungefähr 2 *m* hoch und hat $1^1/_2$ *m* im Durchmesser. Er kann in einer Operation etwa 2000 *kg* verarbeiten. Der Druck wird 4—5^h^ auf 3 *Atm* gehalten. Nach dieser Zeit wird die Dampfzuführung abgestellt und der Apparat 8—10^h^ der Ruhe überlassen. Dadurch scheidet sich der Inhalt in die obere Fettschicht und die untere wässerige Schicht, zwischen denen die Zellgewebe schweben. Das Fett wird durch die seitlichen Hähne abgelassen, das Wasser und die Grieben durch das Bodenventil in eine mit hydraulischem Geruchsverschluß versehene Sammelgrube entleert.

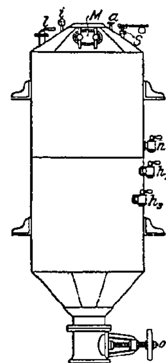


Abb. 85. Dampfschmelzapparat nach BUFF (aus HEFTER). *a* Dampfrohr bis zum Boden gehend; *S* Sicherheitsventil; *i* Manometer; *M* Mannloch; *l* Einsaugeventil; h_{1-3} Hähne.

In amerikanischen Großschlächtereien, in denen diese Art von Digestoren zu 2—4 in einer Batterie vereinigt sind, ist ihnen eine Trockenvorrichtung für die Schmelzrückstände angegliedert. Das Verfahren gibt wohl gute Ausbeute, das erhaltene Produkt ist aber nur für technische Zwecke geeignet. Es war, solange das Extraktionsverfahren nicht genügend bekannt war, bei der Verarbeitung von Knochen fast allgemein üblich.

Klären des Fettes. Das in einem der beschriebenen Schmelzapparate gewonnene Fett wird nach dem Ablassen aus dem Schmelzkessel einem Klärprozeß unterworfen, um es möglichst frei von Wasser und von Faserteilchen und dadurch in einem haltbaren Zustande zu bekommen. Bei großen Anlagen wird zur Beschleunigung des Klärverfahrens dem Klärkessel ein Vorklärkessel vorgeschaltet, in dem die beim Abziehen mitgerissenen groben Teile rasch absitzen. Im Klärkessel erfolgt, wenn nötig, durch Übergießen mit *konz.* Salzlösung oder Überstreuen mit festem Salz unterstützt, vollständige Klärung des Fettes, so daß es von hier direkt in die Lagerfässer oder in die Gefäße zur Weiterverarbeitung, z. B. in die Krystallisationsgefäße, abgezogen werden kann.

Die Klärkessel sind oft mit Doppelmantel für Warm- oder Kühlwasserdurchfluß, mit Dampfmantel oder mit Doppelboden für Dampfheizung versehen. In anderen Fällen haben sie einen Isoliermantel aus Stahlblech, Holzstäben oder den bekannten Isoliermassen.

Rückstände aus der Gewinnung der tierischen Fette und Öle. Wie bei der Pflanzenölgewinnung die Preßkuchen oder das Extraktionsmehl, so bleiben auch beim Ausschmelzen des Talgs aus dem Rohtalg, bei der Verarbeitung der Fische und anderer Seetiere auf Tran, bei der Gewinnung des Knochenfettes, bei der Verwertung der Kadaver und des Abwässerschlammes Rückstände zurück, die sich natürlich in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Werte durch die Verschiedenheit ihres Ursprungs sehr unterscheiden. Wie bei den Pflanzenölen zur Erhöhung der Ausbeute, oft auch, um bessere von schlechteren Qualitäten zu trennen, der ersten eine zweite und dritte Pressung oder eine Extraktion der Preßkuchen folgt, so werden auch die tierischen Fette und Öle meist durch eine Reihe aufeinanderfolgender, u. zw. verschiedener Operationen gewonnen, von denen jede folgende eine schlechtere Qualität gibt. Die letzten Rückstände werden zu Futter- oder Düngezwecken verwendet.

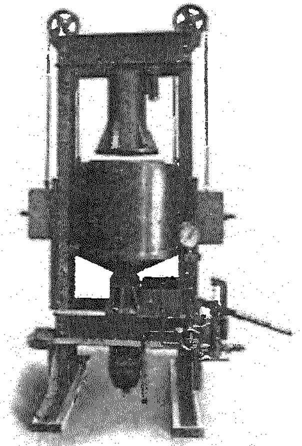


Abb. 86. Griebenpresse von R. Heicke, Berlin.

So werden z. B. nach der Gewinnung von Speisetalg durch eine Naßschmelze bei niederer Temperatur die Rückstände durch Behandlung mit direktem gespannten Dampf noch weiter entfettet. Der so erhaltene Talg kann nur noch für minderen Speisetalg oder für technische Zwecke verwendet werden. Die zurückbleibenden Grieben (auch Griefen oder Grammeln genannt) werden einer Säureschmelze unterworfen, wobei sie noch weitere Mengen Fett abgeben, aber nicht mehr als Futtermittel und nur mit Vorsicht als Düngemittel verwendbar sind, oder sie werden in Dampftrockenapparaten getrocknet. Die bei der Trockenschmelze zurückbleibenden Grieben werden in Pressen von einem großen Teil ihres Fettes befreit, u. zw. in Spindel- oder Kniehebelpressen, jedoch nur unvollkommen, oder in hydraulischen Pressen, wie eine z. B. in Abb. 86 dargestellt ist. Der Preßholm ist ausschwenkbar, damit der Preßkorb zur Füllung leicht zugänglich gemacht werden kann. Für die Großschlächtereien Amerikas baut die Anderson Co., Cleveland, Ohio, kontinuierliche Pressen zur Verpressung der Schweine- und Rindergrieben, die ähnlich denen für die Pflanzenölgewinnung sind (Abb. 72). Die Grieben sind infolge ihres großen Stickstoff- und Fettgehalts ein vorzügliches Futtermittel hauptsächlich für Schweine, Hühner und Hunde.

Sie enthalten nach König: Wasser 9·52%, stickstoffhaltige Substanzen 58·25%, Rohfett 25·49%, Asche 6·74%.

Natürlich schwankt der Fettgehalt und dadurch in entgegengesetzter Richtung der Stickstoffgehalt auch nach der Höhe des bei der Pressung angewendeten Druckes. Bei hohem Fettgehalt werden die gepreßten Grieben noch einer Extraktion mit Benzin oder „Tri" unterworfen. Die auf diese Weise vollständig entfetteten Grieben ($^1/_2$ bis $1^1/_2$% Fettgehalt) werden gemahlen und geben ein Futtermehl. Schweine-, Gänse- und Entengrieben dienen nach der Schmelze, ohne weiter verpreßt zu werden, auch als menschliches Nahrungsmittel.

Fischmehl. Auf ähnliche Weise wird aus Fischen und Fischresten, wie sie z. B. bei der Fischkonservenfabrikation abfallen, durch Extraktion Fett gewonnen. Es ist eine vorherige Trocknung des wasserhaltigen Materials in geeigneten, unter Vakuum arbeitenden Apparaten notwendig. Das entfettete Fischmehl ist viel leichter als Futter zu verwenden als das nichtentfettete, welches von manchen Tieren

überhaupt nicht genommen wird, anderen aber, deren Fleisch und Fett als Nahrungsmittel dienen soll, nicht gegeben werden darf, weil sich der tranige Geruch und Geschmack des Fischfettes auf die genannten Teile des Tieres überträgt.

Die Fett- oder Ölgewinnung aus tierischem Rohmaterial durch Pressen ist außer bei der Griebenverarbeitung nur noch bei der Tranerzeugung in Gebrauch. Diese wird manchmal noch durch die denkbar primitivste Art des Pressens durchgeführt. Robbenspeck wird in große Behälter, die am Boden Abflußöffnungen besitzen gefüllt und gibt durch den Druck seiner eigenen Masse den Tran ab, u. zw. in 2—3 Monaten 60—70% seines Gewichtes. Nach dieser Zeit werden ihm durch Auskochen noch weitere Mengen entzogen. Der Tran ist anfangs hell und geruchlos und wird später dunkel und übelriechend. Diese Verschlechterung ist durch die eintretende Fäulnis verursacht, die aber durch Zerstörung des Zellgewebes den Austritt des Trans erleichtert.

Einen Fortschritt weist der Preßvorgang auf, der bei der Gewinnung von Fischlebertran manchmal geübt wird. Die zerkleinerten und in eisernen Kesseln auf 80—90° erwärmten Lebern werden in Tücher gepackt. Beim Übereinanderschichten der Pakete fließt der reinste Tran ab. Das Pressen wird hierauf in Schrauben- oder hydraulischen Pressen fortgesetzt, wobei ein Tran minderer Qualität abfließt. Auch ein Abpressen durch Walzenpressen wird in neuerer Zeit durchgeführt. Eine solche Presse, deren Walzen dachförmige Längsrippen und kanalartige Nuten besitzen, um dem Tran ein leichtes Abfließen zu ermöglichen, hat sich K. Th. Foszheim, Kristiania, für die Gewinnung von Walfischfett patentieren lassen (*D. R. P.* 285 564).

III. Fettgewinnung aus Tierkadavern, Konfiskaten und anderen Abfällen aus Schlachthöfen.

Infolge der höheren Anforderungen der Hygiene und der Wertsteigerung der bei der Kadaververarbeitung erzielbaren Endprodukte (Fett, Dünge- und Futtermittel) kommt die Methode des Einscharrens der Tierkadaver, wo irgend möglich, zum Verschwinden. Auch das Auskochen der Kadaver nach Entfernung von Haut und Schweifhaaren in offenen Gefäßen, ev. unter Zusatz von Schwefelsäure behufs Fettgewinnung, geschieht nur noch in kleinen ländlichen Abdeckereien.

Fast allgemein ist das sog. thermische oder thermochemische Verfahren in Anwendung, bei welchem die Kadaver eingegangener Tiere und solcher, die wegen Seuchengefahr getötet werden mußten, sowie ungenießbare oder durch sanitätspolizeiliche Vorschriften für menschliche Genußzwecke verbotene Abfälle von Schlachthöfen (Konfiskate) in geschlossenen Apparaten verarbeitet werden.

Das Verfahren besteht im wesentlichen aus 2 Operationen. In der ersten wird der größere Teil des Fettes aus den Knochen und dem Fleisch ausgeschmolzen, den Knochen der Leim entzogen, dem Fleisch, der Haut, den Sehnen und den übrigen Geweben die Hauptmenge ihres Wassergehaltes. Die zurückbleibende Masse wird in der nächsten Operation getrocknet. Demnach gibt die Kadaververwertung Fett, Leim und Tierkörpermehl als Endprodukte. Die fettfreie eingedickte Leimbrühe kann aber auch mit dem ausgekochten Material der ersten Operation zusammen getrocknet werden und kann schließlich auch, von Torfmull aufgesaugt, als Düngemittel gute Dienste leisten.

Die durchschnittliche Ausbeute an Fett ist 7—11%, die Gesamtausbeute an verwertbaren Produkten etwa 35%. Die Farbe und die übrigen Eigenschaften des Fettes entsprechen der Natur des Rohmaterials. Schweine und Rinder geben helles, Pferde dunkleres Fett.

Das getrennte System, bei dem also der Kochapparat, der gleichzeitig Desinfektor ist — denn die stundenlange Einwirkung von gespanntem Dampf tötet alle Krankheitskeime —, und der Trockenapparat zwei verschiedene Gefäße sind, kommt selten in Anwendung. Die einfachsten Apparate dieser Art sind die auf S. 212

beschriebenen Digestoren oder Autoklaven. Die ausgeschiedenen Flüssigkeiten sammeln sich unter einem Siebboden; nach Beendigung des Kochprozesses zieht man sie ab, schöpft das Fett von der Leimbrühe ab und trocknet die ausgekochten Fleisch- und Knochenmassen auf Darren.

Zu erwähnen ist ferner als einer der ältesten Apparate der KAFILL-Desinfektor, der im Jahre 1882 von Belgien nach Deutschland eingeführt, von RIETSCHEL und HENNEBERG verbessert wurde, und der Apparat der AKTIEN-MASCHINENBAUANSTALT, VORM. VENULETH & ELLENBERGER. Während bei ersterem das ausgekochte Kadavermaterial durch Handarbeit umgeladen wird, fällt es beim Apparat von VENULETH & ELLENBERGER aus dem Desinfektor durch ein weites Überfallrohr in den darunterstehenden Trockenapparat.

Das kombinierte System, die Durchführung beider Operationen nacheinander im selben Gefäß, findet seine letzte Vervollkommnung in dem HARTMANNschen Tierkörperverwertungsapparat, System HÖNNICKE (Abb. 87).

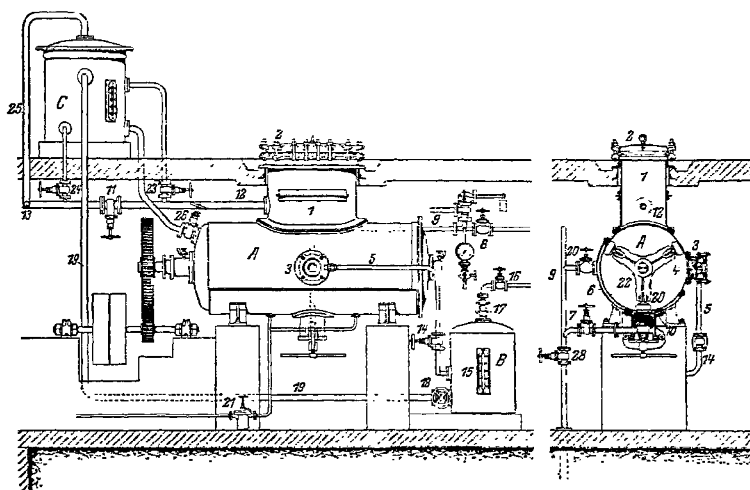


Abb. 87. Extraktions- und Trockenapparat, System HÖNNICKE, zur Verarbeitung von Tierkörpern, Blut u. s. w., von RUD. A. HARTMANN, Berlin.

Er besteht aus dem Extraktions- und Trockenapparat *A*, dem Fettabscheider *B* und dem Verdampfer *C*.

Die Trennung der „reinen" von der „unreinen" Seite, die zum Schutz der aus dem Sterilisierungsprozeß hervorgehenden Endprodukte vor neuerlicher Infektion sanitätspolizeilich vorgeschrieben ist, ist, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, restlos durchgeführt. Zur Beschickung wird der Deckel 2 des auch zur Aufnahme großer Kadaver genügend weiten Einfüllschachtes *1* abgenommen. Nach der Füllung wird der Deckel dampfdicht verschraubt.

Der Kesseldampf tritt von unten her in die Beschickung des Extraktors ein. Der Schieber *11* in der Abdampfleitung *12* ist zu Beginn offen, so daß die im Apparat enthaltene Luft durch die Rohrleitung *13*, welche zur Luftpumpe führt, entweichen kann. Der Schieber *14* in der zum Fettabscheider führenden Leitung ist geöffnet. Nach beendigter Entlüftung wird der Schieber *11* geschlossen, und nun entsteht im Extraktor und im Fettabscheider Überdruck. Das Dampfkondensat und das aus dem Rohgut ausgelaugte Fleischwasser, auf dessen Oberfläche das Fett schwimmt, stauen sich auf, bis der Flüssigkeitsspiegel die Überlaufkante des Rohres *5* erreicht. Von diesem Augenblick an fließt das Fett, und sobald mit fortschreitender Auslaugung die Fettschicht dünner wird, auch das Fleischwasser in den Fettabscheider über.

Fett und Leimwasser sind am Mantelschauglas des Fettabscheiders sichtbar. Wenn dieser sich gefüllt hat, kann das Fett mittels des Ventiles *16* entnommen werden. Ein Schauglas *17* dient zur Beobachtung des durchlaufenden Fettes. Ist sämtliches Fett entnommen, dann wird das darunter befindliche Leimwasser mittels des Schiebers *18* und der Rohrleitung *19* in den Verdampfer hinübergedrückt.

Der Kochung schließt sich die Trocknung an: Man sperrt durch Schieber 7 den Dampfeintritt in den Apparat ab und läßt den Dampf durch Schieber *20* in den Doppelmantel *6* hinein. Das Rührwerk 22 wird in Tätigkeit gesetzt. Hierauf werden die Schieber so gestellt, daß der nunmehr auf indirektem Wege, nämlich mittels des Doppelbodens *6*, im Apparat erzeugte Dampf durch den im Verdampfer eingebauten Heizkörper der Luftpumpe zugeführt wird. Hier wird er niedergeschlagen und so weit abgekühlt, daß eine Verbreitung von Geruch nicht eintreten kann. Der Dampf aus der

im Extraktor befindlichen Masse wird also nicht nur zum Zwecke der Eintrocknung abgetrieben, sondern auch zur Eindickung des in den Verdampfer eingeführten Fleischwassers zu einer Leimbrühe nutzbar gemacht. Die im Verdampfer entstehenden Brüden strömen gleichfalls der Luftpumpe zu. Die Leimbrühe kann, wenn sie nicht als solche der Verwendung zugeführt werden soll, in den Apparat zurückgeführt werden. Die Dämpfe aus dem Apparat werden durch Schieber *11* und die Leitungen *12* und *13* zur Luftpumpe geführt, worauf die Leimlösung nach Öffnung des Schiebers *26* zum Inhalt des Apparates fließt. Nach Beendigung der Trocknung werden die Dampfventile *8* und *20* geschlossen und das Tiermehl durch den Stutzen *10*, während das Rührwerk ununterbrochen weiterläuft, automatisch entleert.

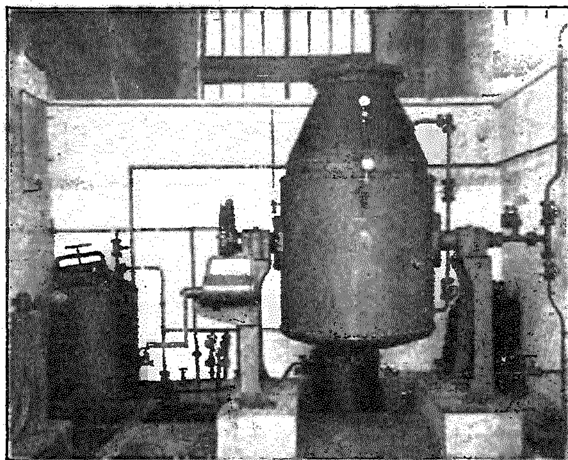


Abb. 88. GARTHsches Sammelgefäß. Anlage auf dem Schlachthof zu Versailles, ausgeführt von der GÖHRIG & LEUCHS A. G., Darmstadt.

Dieser Apparatkonstruktion, aus der sich leicht auf die Anordnung der Apparatur und die Arbeitsweise bei dem getrennten System schließen läßt, sind vorangegangen:

Das GARTHsche Sammelgefäß für Konfiskate und Abfälle aus Schlachthöfen, ausgeführt von der GÖHRIG & LEUCHSschen Kesselfabrik A. G., Darmstadt (Abb. 88). Infolge seiner geringen Raumbeanspruchung kann es auch auf kleineren Schlachthöfen aufgestellt werden, eignet sich aber nicht zur Vernichtung und Verwertung ganzer Kadaver.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem doppelwandigen, um die Querachse von Hand drehbaren Behälter, dessen eine Hälfte konische Form hat. Er ist mit Zuleitungen in das Innere für direkten Dampf und in den Mantel für indirekten ausgerüstet, besitzt vom Mantel ausgehende und in diesen wieder einmündende Heizrohre, die zugleich lockere Schichtung und rasche Erwärmung bewirken sollen, ferner eine leicht lösbare Verbindung mit einem als Flüssigkeitssammler dienenden Gefäß.

Der Prozeß geht bei Vertikalstellung des Apparates, u. zw. innerhalb 5–6^h, vor sich. In dieser Zeit wird das Gefäß alle halben Stunden ein oder mehrere Male um seine Achse gedreht. Nach dem Abstellen des Innendampfes und der Entfernung des Leimwassers und des Fettes findet die Trocknung durch Mantelheizung, wesentlich gefördert durch die eingebauten Rohrsysteme, statt. Zum Zwecke der Entleerung wird das konische Ende nach unten gedreht.

Der Apparat von PODEWILS, bei welchem die Fettentnahme direkt aus dem trommelförmigen Extraktor erfolgt, u. zw. entweder durch ein Tastrohr (älteres Verfahren) oder durch Anfüllen der Trommel mit Flüssigkeit, wodurch das Fett an den höchsten Punkt der Trommel und dort in eine in das Mannloch eingelassene abnehmbare Rohrleitung gedrängt wird.

Der Apparat von DAVID GROVE, Charlottenburg.

Ein Apparat von VENULETH & ELLENBERGER, eine ältere Konstruktion von RUDOLF A. HARTMANN, von welcher 8 Apparate mit einem Fassungsraum von je 2500 *kg* in der Abdeckerei in Rüdnitz bei Berlin aufgestellt sind.

Der NIESSEN-HEISSsche Apparat, ausgeführt von der KARL NIESSEN A. G., Pasing vor München. Kochen und Trocknen erfolgt gleichfalls in einem einzigen, u. zw. stehenden zylindrischen Kessel, der aber durch ein Sieb in einen oberen Koch- und unteren Trockenraum geteilt ist. Die Art der Fettentnahme ist bei allen genannten Apparaten ungefähr gleich.

Ein Großbetrieb in den Vereinigten Staaten entfettet Tierkörper und Schlachthausabfälle in einer Extraktionsanlage, die für eine Leistung von 30 *t* in 24^h ausgeführt ist.

Das abgelieferte Vieh wird enthäutet, die Eingeweide werden herausgenommen, größere Stücke, wie Rinder und Pferde, werden gevierteilt, Schweine nur halbiert, Kleinvieh wird überhaupt nicht zerschnitten. Die Stücke werden dann mittels großer Mahlmaschinen (Wölfe) fein zermahlen, die Eingeweide in besonderen Maschinen zerrissen, gewaschen und zerkleinert. In den Extraktoren wird das teilweise sehr nasse Material unter hohem Vakuum getrocknet, das sich hierbei abscheidende Fett

wird abgezogen. Erst dann wird Lösungsmittel zugegeben und die Extraktion in üblicher Weise vorgenommen (s. auch den Aufsatz von BRUNO HASSEL in *Seifensieder-Ztg.* 56, 409 [1929]).

Helle Farbe der Fette wird dadurch erreicht, daß die Eingeweide und nicht mehr ganz frische Kadaver gesondert extrahiert werden und daß als Lösungsmittel ein Benzin verwendet wird, dem die aromatischen Kohlenwasserstoffe entzogen wurden und das zwischen 55 und 105° siedet. Das aus einer solchen Anlage erhaltene Tierkörpermehl, das, um für Futterzwecke geeignet zu sein, selbstverständlich frei von Resten des Lösungsmittels sein muß, ist heller als das nach dem thermischen Verfahren erhaltene. Es enthält die Leimsubstanz, da diese von Benzin nicht gelöst wird, und hat einen Fettgehalt von nur 2,5–3%, während nach dem thermischen Verfahren 8–12% Fett zurückbleiben.

IV. Fettgewinnung aus Abwässern.

Bei allen Betrieben, welche Fette und Öle gewinnen oder verarbeiten, führen Fabrikationsabwässer Fett und Öl in wechselnder Menge mit sich. Zu diesen Betrieben gehören aber nicht ausschließlich die Fabriken der Fett- und Ölindustrie, sondern auch die Schlachthäuser, Wurst- und Konservenfabriken, Hotel- und Garnisonküchen u. s. w.; auch in den städtischen Abwässern ist reichlich Fett vorhanden (vgl. Bd. I, 50 ff.). Damit diese meist nicht unbeträchtlichen Mengen Fett nicht verlorengehen, auch nicht durch Ansetzen in den Rohren die Leitungen verstopfen, werden vor dem Kanaleintritt oder an irgend einer Stelle des Kanals Fettfangvorrichtungen eingebaut, welche bei Fabriken oft als große gemauerte Separationsgruben ausgebildet sind, während man in kleineren Betrieben, z. B. in Gasthäusern, Fetttöpfe und Fettabscheideapparate der verschiedensten Form benutzt. Sie beruhen alle auf dem Prinzip, durch Änderung der Bewegungsrichtung und durch Verlangsamung der Geschwindigkeit des abfließenden Abwassers dem Fett Gelegenheit und Zeit zu geben, sich von diesem zu trennen (Abb. 89).

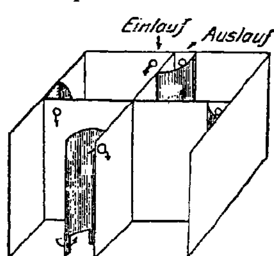


Abb. 89. Schema einer Fettfanggrube.

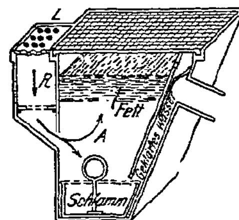


Abb. 90. Fettabscheider System BOVERMANN.

Es können sowohl gemauerte wie auch eiserne Reservoire diesem Zwecke dienen. Die einzelnen Zellen können wie in der Abb. 89 oder hintereinander in beliebiger Anzahl angeordnet sein. Die Flüssigkeit tritt von der einen Zelle in die untere Öffnung der Scheidewand ein und verläßt sie durch die obere Öffnung.

Das Schema eines Fettfängers System BOVERMANN für Schlächtereien, Hotels, Krankenhäuser u. s. w. zeigt Abb. 90 (Näheres unter Abwasser, Bd. I, 64 und 77). Das Abwasser gelangt bei *L* in den Vorraum *R*, tritt durch den Schlitz verbreitert und beruhigt in den Abscheideraum *A*; hier steigt das Fett nach oben, die Sinkstoffe fallen nach unten in den Schlammeimer.

Das in solchen Fettfängern abgeschöpfte Fett ist eigentlich nur eine fetthaltige Masse, die erst, wenn sie mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgekocht wird, ein klares Fett gibt. Auch das in den Separationsgruben abgeschöpfte Fett wird mit verdünnter Schwefelsäure aufgekocht. Diese Arbeit wird in verbleiten Gefäßen ausgeführt.

Die Gewinnung des Fettes aus dem Klärschlamm der städtischen Abwässer ist im Bd. I, 77 ff. ausführlich beschrieben. Dieses Fett enthält unverseifbare Bestandteile und nach dem Zersetzen mit Säure sehr viele freie Fettsäure.

V. Reinigung der Fette und Öle.

Die Fette und Öle müssen in den allermeisten Fällen, ob sie nun durch Auspressen, durch Extraktion oder durch Ausschmelzen gewonnen wurden, je nach dem Grade ihrer Verunreinigung und nach ihrem Verwendungszweck, dem einen oder anderen, meist auch mehreren Reinigungsverfahren unterworfen werden. Die Anforderungen, die an den Reinheitsgrad gestellt werden, sind sehr verschieden. Von mechanischen Verunreinigungen sollen alle Öle frei sein; ebenso ist ein Fäulnisgeruch und der

durch Ranzigwerden hervorgerufene Geruch für alle Verwendungszwecke unerwünscht; auf helle Farbe wird fast immer Wert gelegt. Im besonderen erstrebt man für Firnisöle und Brennöle die Abwesenheit von Schleim- und Eiweißstoffen, weil diese beim Firniskochen Ausflocken und Dunkelwerden veranlassen, beim Verbrennen die Poren des Dochtes verstopfen und dessen Saugfähigkeit vermindern. Schmieröle sollen keine freie Säure und keine Stoffe enthalten, die zur Verharzung neigen, Speiseöle sollen frei von geruch- und geschmackstörenden Beimengungen sein. Man bevorzugt klare Öle, wenn das Öl ohne weitere Verarbeitung Genußzwecken zugeführt wird, und duldet Abscheidungen fester Triglyceride, z. B. bei Baumwollsaatöl, wenn dieses noch weiter zu Margarine verarbeitet wird.

Die Herstellung kältebeständiger Öle, das Entmargarinieren, Demargarinieren, wird auf die Weise durchgeführt, daß man das, wenn nötig, durch Erwärmen völlig verflüssigte Öl auf die Krystallisationstemperatur der Bestandteile mit höherem Erstarrungspunkt abkühlt und bei dieser Temperatur längere Zeit beläßt. Dadurch bilden sich die Krystalle gut aus und können leichter von dem flüssigen Anteil getrennt werden. Dies erfolgt durch Filtrieren oder Zentrifugieren, auch durch Abpressen in Packpressen, letzteres besonders zur Herstellung von Oleomargarine neben Preßtalg aus Premier jus. Das Demargarinieren ist beim Erdnußöl, bei welchem Kältebeständigkeit sehr erwünscht ist, wegen des gelatinartigen Ausfallens der festen Bestandteile mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Die Verunreinigungen sind entweder dem Fett eigentümlich (z. B. gewisse Farb-, Geschmackstoffe u. s. w.), oder sie rühren von der Gewinnungsweise her, oder sie sind im Ol in irgend einem Zeitpunkt nach der Ernte entstanden, z. B. durch eine Havarie der Saat, unzweckmäßige Lagerung oder Behandlung der Saat oder selbst des Öles. Sog. mechanische Verunreinigungen, wie Samenteilchen, pflanziche und tierische Fasern, werden durch Absitzen, Filtrieren, Zentrifugieren u. s. w. entfernt. Auf chemischem Wege beseitigt man meist die in — wahrer oder kolloidaler — Lösung vorhandenen Verunreinigungen, wie Eiweißstoffe, Pflanzengummi, Pflanzenschleim, Fermente, Harze, freie Fettsäuren, Glycerin, Seifen, Lecithin, schließlich Farb-, Geruch- und Geschmackstoffe (Erdgeschmack, muffigen und ranzigen Geruch), die häufig nur in Spuren anwesend sind, sowie Wasser, das gelöst oder emulgiert mit dem Öl vorliegen kann. Oft werden physikalische und chemische Reinigungsmethoden angewendet. Sie sollen in der Reihenfolge, in der sie gewöhnlich vorgenommen werden, zur Besprechung kommen.

Klären, Läutern. Das Öl wird der Ruhe überlassen. Wasser und feste Körper setzen sich zu Boden. Dies geschieht umso leichter, je dünnflüssiger das Öl ist; daher werden die Klärbottiche womöglich erwärmt. Bei festen Fetten oder bei Ölen, welche bei gewöhnlicher Temperatur feste Glyceride ausscheiden, ebenso bei dickflüssigen Ölen ist dieses Erwärmen ein notwendiges Erfordernis. Es geschieht dadurch, daß man die Gefäße in warme Räume stellt oder durch eine eingelegte Schlange oder einen Doppelmantel heizt oder im Wasserbade erwärmt. Um das Absetzen zu beschleunigen, werden öfters Klärmittel zugegeben, welche, wie z. B. Kochsalz, Glaubersalz, Chlorcalcium u. s. w., gleichzeitig wasserentziehend wirken, oder die später zu besprechenden Bleichmittel, wie Hydrosilicate, Blutkohle, Entfärbungskohle u. s. w. Die Klärung durch Absitzen erfordert viel Raum und Zeit. Sie wird daher auf das Mindestmaß beschränkt, trotzdem sie überall ratsam wäre, wo an das Endprodukt hohe Anforderungen bezüglich der Reinheit gestellt werden. Denn auch in Lösung oder scheinbarer Lösung befindliche Schleimstoffe, Eiweißstoffe u. ä., fallen ganz oder zum Teil schon bei längerem Lagern aus. Dadurch werden die weiteren Reinigungsoperationen, z. B. das Bleichen, das Neutralisieren u. s. w., erleichtert.

Der Bodensatz, Öltrub, wird nach dem Abziehen des über ihm stehenden Öles in einem zweiten Gefäß weiterer Ruhe überlassen oder durch Extrahieren, Zentrifugieren oder Abpressen von der Hauptmenge des aufgesaugten Öles befreit.

Filtration. Die Ölindustrie verwendet die meisten im Kapitel Filter und Filterpressen (s. Bd. V, 358) besprochenen Apparate. In erster Linie stehen allerdings die Kammer- und Rahmenfilterpressen. Man filtriert warm, wo es irgend möglich ist, also nur dann nicht, wenn die abzuscheidenden Substanzen (Schleimstoffe, feste Glyceride) in der Wärme löslich sind.

Als Filtermaterial dienen Gewebe aus Schafwolle, Baumwolle, Jute, Hanf, Leinen, auch Filtrierpapier u. s. w., ferner Sand, Kohlenlösche oder ähnliches, mehr oder weniger körniges Material, auch künstliche poröse Massen (BORNETT-Filter), bei Anwesenheit von Wasser Leinenfäden, Werg, Baumwolle, Sägespäne, Moos, Torf und die Bleichmaterialien, z. B. Holzkohlenpulver, Hydrosilicate. Leinenfäden, Baumwolle u. ä. werden, wenn sie wasserentziehend wirken sollen, selten in Form von Geweben, zweckmäßiger als loses Material in hoher Schicht angewendet.

Die einfachsten und ältesten Filtervorrichtungen, die Sackfilter, d. s. Säcke aus Filz oder Leinen, die ev. durch ein Drahtgeflecht gestützt werden, sind am wenigsten leistungsfähig, weil sie nur mit dem Druck ihrer Füllung arbeiten und durch Schleimteile bald verstopft werden. Man verwendet sie nur noch im Kleinbetrieb, z. B. zur Trennung des Cottonöls von Cottonstearin, bei der Trangewinnung u. s. w. Ähnlich wie die Sackfilter arbeitet eine Reihe von Apparaten, bei welchen das Öl von außen in ein sack- oder taschenartiges Filtrierelement eintritt. Ein Beispiel dafür ist das DELOS-Filter, gebaut von JULES DELOS, Lille (*Seifensiederztg.* **1900**, 328).

Zur Filtration wasserhaltiger Öle bevorzugt man die schon genannten Materialien. Zu beachten ist, daß Sägespäne leicht Harz an das Öl abgeben können, Moos und Torf Erdstückchen und damit Erdgeruch, Ölkuchenmehl (empfohlen von DUBRUNFAUT) färbende Stoffe. Ton, Walkerde und Holzkohlenpulver sind dagegen, weil sie gleichzeitig bleichend wirken, sehr zu empfehlen. Die Filtration kann von oben nach unten oder von unten nach oben erfolgen. Letzterer Weg ist vorzuziehen, weil die sich absondernde Feuchtigkeit nach unten strebt und nicht mitgenommen wird. Das Filtermaterial ist oben und unten durch eine durchlöcherte Holzplatte abgeschlossen. Es kann durch Gewichte oder eine Schraubenspindel mehr oder weniger stark zusammengepreßt werden.

Die wichtigsten Filtrationsapparate der Ölindustrie sind die Filterpressen und Filter (Rahmen- und Kammerfilterpressen, KELLY-Filter, SWEETLAND-Filter, s. S. 364 ff.). Das Öl wird ihnen aus einem hoch stehenden Reservoir oder mittels Pumpendruck zugeführt. Für die Filtration hochschmelzender Fette müssen sie in einem heizbaren Raum aufgestellt oder selbst heizbar eingerichtet sein. Seltener verwendet man die bekannten Nutschfilter (Vakuum-, Saugfilter), die höchstens mit dem Druck einer Atmosphäre arbeiten und eine relativ kleine Filtrierfläche haben.

In Fällen, in denen es sich darum handelt, verhältnismäßig geringe Trübungen aus dem Öl zu entfernen, z. B. feinverteilte Seife, die von der Entsäuerung (s. S. 221 ff.) herrührt, vor der Bleichung, besonders aber zum Zwecke der Glanz-Filtration, um die Öle feurig und blank zu bekommen, bewährt sich das SEITZsche Anschwemmfilter (SEITZ-WERKE, G. M. B. H., Kreuznach).

Als Filtermaterial dient hierbei äußerst fein aufgespaltene Asbestfaser, die gleichzeitig auch adsorbierend wirkt. Sie wird in einer kleinen Menge des zu filtrierenden Öles suspendiert. Wird diese Suspension in das Filter, einen eisernen oder kupfernen, verzinnten Kasten, der durch eine Tür verschließbar ist, eingepumpt, so bildet sich auf den aus feinem Drahtgewebe hergestellten Filterelementen eine papierdünne Filterschicht, die nach vollendeter Filtration auf einfache Weise wie eine Haut abgezogen werden kann (s. Abb. 91).

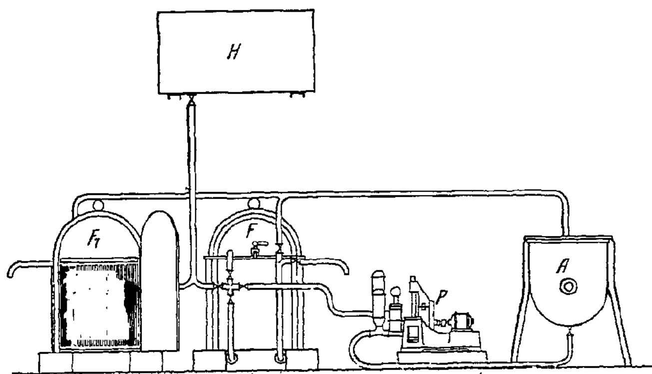


Abb. 91. Schematische Darstellung einer Batterie SEITZscher Anschwemmfilter.
F = Filter, Rückansicht; F_1 = Filter, Vorderansicht (geöffnet); P = Pumpe; A = Anrührgefäß; H = Hochdruck-Speisebehälter (etwa 4–5 m oberhalb des Filters angeordnet).

Auch Zentrifugen (s. d.) sind in der Ölindustrie vielfach in Gebrauch. Insbesondere dienen sie dazu, das von den Ölpressen ablaufende Öl, das noch stark durch Trub (5–30%) verunreinigt ist, von diesem zu befreien. Die perforierte Trommel ist aus Eisen oder Kupferblech hergestellt und nötigenfalls mit einem feinmaschigen Draht- oder Filtertuchgewebe ausgekleidet. Schneller und vollständiger arbeiten die sog. Scheide- oder Schälzentrifugen, welche das Öl in ihrem Innern sammeln, während sie den spezifisch schwereren Trub an die undurchlochte Trommelwand schleudern. Das gereinigte Öl wird durch ein Auslaufrohr abgezogen.

Raffination mit *konz.* Schwefelsäure. Sie wurde zuerst von CH. GOWER (*E. P.* 1864 [1792]) auf Rüböl angewendet und hauptsächlich von THENARD (1811)

verbessert. Die *konz.* Schwefelsäure wirkt, wenn sie in geringer Menge und bei niederer Temperatur in das Öl eingebracht wird, nicht oder nur wenig auf dieses, dagegen in radikaler Weise auf die Verunreinigungen ein. Sie verkohlt Eiweiß, Schleim und andere organische Verunreinigungen, zersetzt Seifen, bindet alkalische Stoffe und entfernt auf diese Weise Emulsionsbildner, wodurch wieder einer Reihe von Körpern das Absitzen erleichtert wird. Wirkt die Schwefelsäure bei zu hoher Temperatur, in zu großer Menge oder zu lange auf das Öl ein, so verändert sie auch dieses, u. zw. durch Verseifung und durch Anlagerung. Es bilden sich dadurch einerseits freie Fettsäuren, andererseits Sulfofettsäuren, welche nachher beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Oxyfettsäuren zerfallen. Sowohl die Sulfofettsäuren wie die Oxyfettsäuren sind emulsionsfördernd, weshalb die mit Schwefelsäure in unrichtiger Weise raffinierten Öle beim Auswaschen anfangs stark milchig erscheinen. Eine zu starke Einwirkung der Schwefelsäure ruft außerdem infolge kolloidaler Lösung von Verkohlungsprodukten eine rötliche Färbung der Öle hervor, welche durch Bleichmittel nicht entfernt werden kann. Das Verfahren wird hauptsächlich zur Reinigung technischen Rüböls ausgeführt.

Die Schwefelsäure von 66° *Bé* wird in einer Menge von $^1/_2 - 1\%$ vom Gewicht des Öles bei einer Temperatur von 15–20° in einem mit Blei ausgeschlagenen Bottich langsam zugesetzt. Das Rührwerk ist hierbei in Gang und bleibt es so lange, bis das Öl, das unmittelbar nach Zusatz der Schwefelsäure grün gefärbt erscheint, schwarze Ausscheidungen zeigt und diese sich zu großen Flocken zusammengeballt haben. Jetzt erkennt man im durchscheinenden Licht oder auf einer Porzellanplatte, daß das Öl zwischen den Flocken hell ist, und stellt das Rührwerk ab. Nach mehrstündigem Stehen wird das über dem „Sauertrub" stehende Öl in ein zweites Gefäß gebracht und wiederholt mit $^1/_4 - ^1/_3$ seiner Menge Wasser gewaschen. Wenn nach vollendetem Waschprozeß die Aufhellung des Öles noch nicht befriedigend ist, läßt sich dieser Mangel durch Wiederholung des Schwefelsäurezusatzes nicht mehr gut korrigieren. Um eine zu lange währende Einwirkung der Schwefelsäure zu vermeiden, wird in manchen Fabriken, sobald das Ende der Raffination durch die richtige Flockenbildung erkennbar ist, sofort eine Verdünnung der Schwefelsäure durch Einrühren von warmem Wasser oder durch Aufkochen mit Dampf bewerkstelligt. Ist der Säuregehalt des raffinierten Öles zu hoch, so kann mit alkalihaltigem Waschwasser gewaschen werden (Kalkmilch, Soda u. s. w.). BECKMANN (*D. R. P.* 117370) schlug gepulverte Kreide als Neutralisationsmittel vor, die sich hierbei in wasserhaltigen Gips verwandelt und so Feuchtigkeit beseitigt.

Der Sauertrub (Sauertrieb) wird in Rübenzucker-, Spiritus-, Weißblechfabriken und Weißgerbereien verwendet.

Die Neutralisation der Öle und Fette kann entweder durch Veresterung der freien Fettsäuren oder durch deren Entfernung erfolgen. Methoden zu letzterer sind 1. die Entfernung der Fettsäuren durch Lösungsmittel, 2. durch Abdestillieren, 3. in Form von Seifen.

Die erste Art der Ölneutralisation, die Veresterung mit Glycerin, Glykol oder Äthylalkohol (z. B. H. SCHLINCK & Co. A. G., *D. R. P.* 315 222 [1916]; BOLLUCCI, CANEVARI und MANZETTI, *Ital. P.* 79/109 843/329, Nr. 15 [1910]), ist nur vorübergehend angewendet worden.

Die Beseitigung der freien Fettsäuren durch Alkohol, welcher sie leicht löst, während Neutralfette in ihm kaum löslich sind (SCHLINCK, *A. P.* 278 187 [1883]; URBAIN & FEIGE, *F. P.* 361 966 [1905]; BOLLMANN, *D. R. P.* 345 350; BORRMANN, *D. R. P.* 410 169; WILHELM, *D. R. P.* 425 124 und 451 360), leidet unter anderm an dem Übelstande, daß die Löslichkeit saurer Fette mit dem Gehalte an freier Fettsäure wächst, und daß unvermeidliche Lösungsmittelverluste die Methode verteuern. Dasselbe gilt auch für andere vorgeschlagene Lösungsmittel, wie z. B. eine Pyridin-Wasser-Mischung (C. und G. MÜLLER, Neukölln, *D. R. P.* 339 027).

Abdestillieren der freien Fettsäuren. TEICHNER (*D. R. P.* 362 282) treibt die Fettsäuren durch ein indifferentes Gas, vorzugsweise Wasserstoff, ab. A. v. SIGMOND (*D. R. P.* 410 170) verwendet überhitzten Wasserdampf bei einem Vakuum von etwa 350 *mm* und einer Öltemperatur von 120°. Sein Verfahren unterscheidet sich also im wesentlichen nicht von der üblichen Desodorisierung der Öle und Fette (s. Speisefette und -öle). Die N. V. ANT. JURGENS VER. FABRIEKEN (*Holl. P.* 15855) gestalten diesen Prozeß zu einem kontinuierlichen, indem sie in einem

Kolonnenapparat den überhitzten Wasserdampf dem sauren Öl entgegenschicken. Es werden dabei gleichmäßige Erhitzung und eine kurze Erhitzungszeit als wesentliche Faktoren erreicht. Auch LEVER BROTH. LTD. (*E. P.* 224928 [1923]) entsäuern im kontinuierlichen Verfahren. Das Öl wird vorher gebleicht. Als Destillationstemperatur wird 245—285° angegeben.

Das wichtigste Verfahren dieser Art ist das von E. WECKER (*D. R. P.* 397332). In das auf eine Temperatur von 220—280° erhitzte Öl wird mittels überhitzten Dampfes oder eines anderen gasförmigen Transportmittels Wasser in feinverteilter Form bei niederem Drucke eingeblasen. Bei der Berührung mit dem heißen Öle verdampft das Wasser, der entstehende Dampf wird überhitzt und führt in diesem Zustande die freie Fettsäure mit sich. Das Verfahren hat den Vorteil, daß es den Fettsäuregehalt, u. zw. auch den stark saurer Öle, in verhältnismäßig kurzer Zeit auf wenige Zehntelprozente herabdrückt und daß die abdestillierten Fettsäuren sehr rein sind. Die übrigen, sonst am Öl vorzunehmenden, reinigenden Maßnahmen, z. B. die Entfernung von Schleimstoffen und die Bleichung, werden aber nicht erspart. Ein weiterer Vorteil gegenüber den meisten der noch zur Besprechung kommenden eigentlichen Neutralisationsverfahren ist die fast vollständige Vermeidung von Neutralölverlusten.

Entfernung der freien Fettsäuren in Form von Seifen. Bei diesen Neutralisationsmethoden werden die freien Fettsäuren durch Ätzalkalien, auch Ammoniak, Erdalkalien, Soda, Erdalkalicarbonate, Borax, Wasserglas neutralisiert. Dadurch werden aber auch außer den freien Fettsäuren Harzsäuren und andere Beimengungen saurer Natur als Seifen in mehr oder weniger flockiger Form ausgeschieden. Durch Adsorptionswirkung ziehen die Seifenflocken Farbstoffe, Eiweiß- und Schleimstoffe und andere Verunreinigungen mit sich. Durch den Vorgang des Neutralisierens wird also das Öl nicht nur entsäuert, es wird auch aufgehellt, und außerdem wird einem nachherigen unliebsamen Ausflocken der Eiweiß- und Schleimstoffe vorgebeugt. Die beiden letzten Wirkungen sind zwar nicht vollständig, sie erleichtern aber die nachherige Behandlung mit Bleich- und Adsorptionsmitteln. Am häufigsten erfolgt die Neutralisation mit Natronlauge, schon deshalb, weil sie mit der einfachsten Apparatur durchgeführt werden kann:

Das zylindrische Entsäuerungsgefäß hat einen konischen Boden und ist mit Rührwerk, geschlossener Heizschlange (oder Dampfmantel) und durchlochtem Rohrkranz für den Zulauf der Lauge versehen. Der Laugenzusatz entspricht der Menge der vorhandenen freien Fettsäure, vermehrt um einen Überschuß von 5—25%. Ist sämtliche Lauge zugefügt, so wird die Temperatur auf die gewünschte Höhe, meist 50—60°, gebracht. Die Seife, die bald nach Beginn des Laugenzusatzes das Öl trübt, ballt sich nach und nach zu immer größer werdenden Flocken zusammen. Sobald diese sich in einer entnommenen Probe rasch absetzen und das Öl zwischen ihnen genügend klar erscheint, stellt man Rühren und Wärmezufuhr ein und überläßt das Öl so lange der Ruhe, bis sich die Seife (Soapstock, Seifenfluß) vollkommen abgesetzt hat. Das über dem Soapstock stehende reine Öl wird in ein zweites Gefäß abgezogen und dort mit Wasser oder verdünnter Salzlösung zum Zwecke der Entfernung von Seifenresten gewaschen. Auch durch Filtration nach Zusatz von einigen Zehntel-% Bleicherde oder durch ein SEITZ-Filter (s. S. 219) ohne diesen Zusatz lassen sich die suspendierten Seifenreste entfernen

Der Laugenüberschuß, der für eine vollständige Neutralisation notwendig ist, ist, da die einlaufende Lauge teilweise durch Verseifung von neutralem Öl aufgebraucht wird, bei leichter verseifbaren Ölen (Cocosfett) größer als bei schwerer verseifbaren (Erdnußöl, Talg u. s. w.). Bei Cottonöl beträgt er ein mehrfaches der zur Absättigung der Fettsäure notwendigen Menge, damit genügend Seife gebildet wird, die die anderen harzartigen und färbenden Verunreinigungen (s. Cottonöl, S. 233) durch Adsorption entfernt. Die hierzu erforderliche Laugenmenge wird durch einen Vorversuch im Laboratorium festgestellt.

Die Abänderungen der beschriebenen Neutralisationsmethode sind zahlreich; sie versuchen alle, jede auf einem anderen Wege, den Hauptnachteil des Verfahrens, das Zurückhalten von Neutralöl durch den Soapstock, möglichst zu vermindern. Die Konzentration der Lauge liegt gewöhnlich zwischen 12 und 15° *Bé*, also zwischen 8 und 10%. Geht man mit der Konzentration stark herunter, so entsteht an Stelle von Seifenflocken eine Seifenlösung, die zum Teil im Öl emulgiert bleibt, wodurch ein häufigeres Waschen geboten ist. Mit der Anwendung sehr großer Laugenkonzentration

wächst der Verlust durch Verseifung von neutralem Öl. Außerdem ist die entstehende Seife wasserarm und dadurch teilweise im Öl löslich, so daß diese der früheren entgegengesetzte Maßnahme gleichfalls zur Notwendigkeit häufigeren Waschens und zu den damit verbundenen Ölverlusten führt.

Dies ist auch bei dem Verfahren der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GES., Frankfurt a. M., zu bedenken (*D. R. P.* 437520), welches *konz.* Laugen verwendet und überdies das Lösungswasser und das Reaktionswasser im Vakuum verdampft. Der Zweck dieses Verfahrens ist, eine körnige Seife zu erhalten, die in Filterpressen abfiltriert und durch Ausblasen mit Luft oder einem indifferenten Gas arm an Neutralöl erhalten werden kann. Eine neutralölfreie Seife ist allerdings auf diesem Wege nicht erreichbar.

Eine große Anzahl von Verfahren sucht den Einschluß von Neutralöl in den Soapstock durch Zusatz von mehr oder weniger *konz.* Kochsalzlösung, ja auch von festem Kochsalz zu vermindern. Ist der Zusatz groß, so tritt durch die wasserentziehende Wirkung des Salzes wie bei zu großer Laugenkonzentration die Gefahr einer teilweisen Lösung der Seife im Öl ein.

Eine gewisse Menge Neutralöl, 20—30% der in Form von Seife gebundenen, bleibt jedoch bei der sorgfältigsten Ausführung aller dieser Verfahren unbedingt im Soapstock zurück. Es ist dies dasjenige Neutralöl, das die eben sich bildende, äußerst feinflockige Seife benetzt, d. h. von dieser adsorbiert wird. Die Beobachtung, daß auch freie Fettsäure von der Soapstockseife, deren adsorbierende Kraft auf andere Verunreinigungen der Öle ja bekannt ist, adsorbiert wird, hat zu dem Verfahren von EISENSTEIN nach *D. R. P.* 458198 [1925] geführt, nach welchem Seife in das saure Öl gebracht und ihr durch Regelung des Wassergehaltes, der Temperatur u. s. w. die zur Adsorption günstige Form gegeben wird, wobei sie also von Fettsäure und nicht von Öl benetzt wird. Der Soapstock, der sich durch das Absetzen der Seife bildet, unterscheidet sich äußerlich nicht von anderem Soapstock, enthält aber statt des erwähnten Neutralöles freie Fettsäure. Die Seife, durch die man die freie Fettsäure adsorbieren läßt, kann z. B. Abfallseife vom normalen Seifensieden sein. Oder man gibt wenig Lauge zu dem sauren Öl, so daß nur ein Teil der freien Fettsäure in Seife verwandelt wird und diese die Entfernung eines weiteren Teiles der freien Fettsäure übernimmt. Dieser Vorgang hat also zwei Erfolge: eine Ersparnis an Neutralisationsmittel und eine Verringerung des Neutralölverlustes, letztere auch durch Vermeidung der Verseifung durch Laugenüberschuß.

Eine andere Ursache der Neutralölverluste ist das „mechanische" Einschließen von neutralem Öl durch den Soapstock. Dieses neutrale Öl kann aus dem Soapstock, wie schon erwähnt, durch Ausblasen mit Luft oder einem indifferenten Gas in der Filterpresse wiedergewonnen werden, wozu eine körnige Beschaffenheit des Soapstocks notwendig ist. Sehr häufig wird dieser Teil des zurückgehaltenen Neutralöls nach Zusatz von Salzwasser durch sog. Schälzentrifugen, d. s. Zentrifugen mit ungelochtem Schleuderkessel, oder durch Hochleistungszentrifugen (DE-LAVAL-Industrie-Separator, SHARPLES-Superzentrifuge, s. Zentrifugen) abgeschleudert. Das erwähnte adsorbierte Neutralöl (20—30%, auf den Fettsäuregehalt berechnet) bleibt natürlich im Soapstock.

Das Verfahren nach *D. R. P.* 458198 vermeidet auch das mechanische Einschließen von Neutralöl durch Unterschichten des entsäuerten Öles mit verdünnter Salzlösung, in welche der Soapstock einsinkt, ohne sich in ihr zu lösen.

Andere Neutralisationsmittel. Kalilauge wird bei Ölen angewendet, welche, wie das Leinöl, ein Rohprodukt für die Schmierseifenfabrikation sind, damit der Soapstock direkt, ohne vorhergehende Zersetzung mit Säure, verwendet werden kann. Die Arbeitsweise ist dieselbe wie mit Natronlauge.

Die Verwendung von Ammoniak hat den Vorteil, daß es nicht so stark wie Natronlauge auf Neutralfett wirkt und daß es aus den Seifen zurückgewonnen werden kann. Die Emulsionsbildung ist aber stärker. Schon DE KAYSER (1868) arbeitete mit *konz.* Ammoniaklösung, PIECK

(*D. R. P.* 166 866 [1904]) brachte gasförmiges Ammoniak in Vorschlag. H. FREMEREY bringt die durch einen Überschuß von Ammoniak sich lösende Seife durch Zusatz von Wasser zur Ausscheidung (*D. R. P.* 312 136), und K. F. WILHELM vereinigt die Anwendung von Alkohol und Ammoniak (*D. R. P.* 425 124 und 451 360). Von diesen Verfahren konnte sich bisher keines einbürgern.

Alkalicarbonate haben gleichfalls den Vorteil, Neutralfett nicht oder nur wenig anzugreifen. Die Arbeitsweise ist ähnlich wie die mit Natronlauge. Die freiwerdende Kohlensäure verursacht starkes Schäumen und trägt die Abfallseife an die Oberfläche des Öles. Will man die Seife am Boden des Neutralisationsgefäßes haben, so muß dieses geschlossen sein und unter Vakuum gesetzt werden können. Das Verfahren der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GES. A. G., Frankfurt a. M. (*D. R. P.* 437 520), geht hierbei noch weiter; es wird nicht nur die Kohlensäure, sondern auch der größte Teil des Lösungs- und Reaktionswassers im Vakuum abgesaugt (s. S. 222). Ein Verfahren, das WELTER zur direkten Herstellung wasserfreier Seife aus Fettsäuren und Soda ausgearbeitet hat (*D. R. P.* 375 369, 396 155 und 397 222), verwendet die SOC. ROCCA, TASSY ET DE ROUX, Marseille (*D. R. P.* 409 894) in der Weise zur Neutralisation von Ölen, daß sie der Lösung des Öles, z. B. in Aceton, trockene Soda in mindestens der doppelten theoretischen Menge zusetzt. Auch die Anwendung von Ammoniumcarbonat ist vorgeschlagen worden (SCHUCKERT & Co., *D. R. P.* 121 689 [1900]).

Die Erdalkalien (Ätzkalk als Hydrat in Pulverform oder als Kalkmilch, Magnesia) und ihre Carbonate werden gleichfalls zur Neutralisation verwendet. Sie bilden mit den freien Fettsäuren wasserunlösliche Seifen, die aber bei Gegenwart von etwas Wasser auch ölunlöslich sind, und greifen das neutrale Öl wenig oder gar nicht an. Der Wassergehalt, und dadurch die richtige Beschaffenheit der entstehenden Kalkseife, wird im Vakuum reguliert. Die Kalkseife wird in Filterpressen vom neutralisierten Öl getrennt und wird dann nach dem KREBITZ-Verfahren mit Soda zu Kernseife umgesetzt. Das Verfahren eignet sich gut für Fette, wie Cocos- und Palmkernöl, weniger für Öle. Verluste an neutralem Fett beruhen bei den Kalkseifen auf denselben Ursachen wie bei den Natronseifen und können gleichfalls durch Anwendung des Vorganges nach dem erwähnten *D. R. P.* 458 198 verhindert werden.

Schließlich wurden auch Borax und Wasserglas, die gleichfalls alkalisch wirken, zur Neutralisation herangezogen. Der besondere Erfolg der Verwendung von Wasserglas soll der sein, daß durch die bei der Reaktion frei werdende Kieselsäure die Seife und Verunreinigungen zu Boden geschlagen werden.

Bei einigen Verfahren wird das Öl in Benzin gelöst und dann mit dem Neutralisationsmittel behandelt. Die Seife wird abfiltriert, das Lösungsmittel von dem neutralen Öl abdestilliert (W. GLEITZ, *D. R. P.* 306 361; FAUTH, *D. R. P.* 441 362). SCHMIDT (*D. R. P.* 356 121) neutralisiert zuerst und löst nach dem Entwässern das Neutralöl in Aceton. Diese Verfahren sollen die Neutralölverluste auf ein Minimum herunterdrücken, werden aber andererseits durch die notwendige Apparatur und die Verluste an Lösungsmittel kostspielig.

Der wiederholt erwähnte Seifensatz von der Neutralisation mit Alkalien oder Erdalkalien (Soapstock, Seifenfluß) kann ohne weiteres in der Seifenfabrikation, zur Herstellung „konsistenter" Fette u. s. w. verwendet werden. Er enthält fast immer neutrales Öl oder Fett, so daß man bei der Zersetzung mit Mineralsäuren, der sog. Konzentration des Soapstocks, eine „technische Fettsäure", auch „Raffinationsfettsäure" genannt, erhält, die ein Gemisch von Fettsäure und Neutralfett ist, wobei manchmal sogar letzteres überwiegt. Da dieses Gemisch einen großen Teil der Verunreinigungen des rohen Öles angereichert enthält, ist es oft sehr dunkel und muß für viele Verwendungszwecke noch vorher einer Bleichung oder einer andersartigen Reinigung unterzogen werden.

Das Bleichen der Öle und Fette. Die Stoffe, welche den Ölen ihre Färbung geben, können auf physikalischem oder chemischem Wege entfernt werden. Schon die bisher beschriebenen Methoden, die Raffination mit Schwefelsäure und die Neutralisation mit Laugen, üben eine bleichende Wirkung aus, u. zw. chemisch durch Veränderung oder Zerstörung der färbenden Stoffe oder rein mechanisch durch Adsorption, indem die niederfallenden Verunreinigungen, seien es nun die verkohlten Schleim- und Eiweißstoffe der Säureraffination, seien es die bei der Neutralisation entstehenden Seifen, durch Oberflächenwirkung die Farbstoffe mit sich reißen. Jedoch auch die eigentlichen Bleichmethoden haben Nebenwirkungen: Die Bleichmittel erstrecken ihre adsorbierende oder zerstörende Kraft auch auf nichtfarbige Verunreinigungen, wie gelöste Schleimstoffe und Eiweißkörper, auf Geruch- und Geschmackträger.

Die Bleichung durch Adsorptionsmittel wird entweder selbständig oder im Anschluß an die Säureraffination oder an die Entsäuerung vorgenommen.

Holzkohle, Tierkohle (Knochenkohle, Spodium, Beinschwarz) und sog. Entfärbungspulver, d. s. die Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation, werden zum

Bleichen der Fette und Öle nur noch ausnahmsweise gebraucht. Auch die sog. Entfärbungskohlen (s. d. unter Kohlenstoff) oder Aktivkohlen konnten sich trotz ihrer großen Bleichwirkung als selbständige Bleichmittel für Fette und Öle bisher nicht Geltung verschaffen, wohl aber in Mischungen mit Bleicherden.

Für Silicagel (s. d. unter Siliciumverbindungen) ist eine besondere Bleichwirkung für Fette und Öle noch nicht erwiesen.

Die in der Öl- und Fettindustrie am meisten verwendeten Bleichmittel sind die Bleicherden (s. d. Bd. **II**, 476). Sie kommen unter dem Namen Floridaerde, Fullererde, u. a. in den Handel. Mit Mineralsäuren, meist Salzsäure, aktivierte Bleicherden sind z. B. Frankonit, Tonsil, Terrana, Alsil u. s. w. Die erhöhte Wirkung aktivierter Erden ist wahrscheinlich durch das Herauslösen mancher Salze und die dadurch erfolgende Vergrößerung der Oberfläche zu erklären. Ganz besonders bewähren sich Mischungen von Bleicherden und Aktivkohlen.

Der Bleichprozeß wird im sog. Bleicher, einem mit Rührwerk versehenen, meist geschlossenen und mit einer Luftpumpe verbundenen Kessel vorgenommen. Das Öl wird zuerst getrocknet, die Bleichung selbst bei 70–90°, manchmal bei höherer Temperatur, durchgeführt. Die Menge der Bleicherde ist von dem Grade und der Art der Färbung des Öles und von der Bleichkraft der Erde abhängig. Über 10% wird man wohl nie hinausgehen, da dann der Bleichprozeß unwirtschaftlich würde. Dauer der Bleichung 20–60′. Nach dem Bleichen wird filtriert; in der Filterpresse wird aus dem Kuchen durch Dampf oder Luft das Öl möglichst weitgehend entfernt. Es bleiben 18–40% Öl (auf trockene Bleicherde berechnet) zurück. Aus der gebrauchten Bleicherde wird das Öl entweder durch Extraktion mit Lösungsmitteln oder im Autoklaven durch Behandlung mit Alkalilösung unter Druck wiedergewonnen (*D. R. P.* 344 499, 385 249, 426 712, 485 596).

Die Bleichung durch Oxydationsmittel. Wie bei der früher besprochenen Raffination mit *konz.* Schwefelsäure, die ja zum Teil auch eine Oxydationsbleiche ist, hat man auch bei jeder anderen Sauerstoffeinwirkung darauf zu achten, daß nur Verunreinigungen zerstört oder in farblose Körper verwandelt werden, die Fettsubstanz dagegen nicht angegriffen wird. Dies läßt sich aber nicht immer ganz vermeiden; insbesondere bilden sich aus stark ungesättigten Fettsäuren leicht Oxysäuren, die die Qualität der Fette für die Verarbeitung auf Seifen herabdrücken. Die Bleichung mit Oxydationsmitteln wird daher nur in wenigen Fällen angewendet und tritt gegenüber der Adsorptionsbleiche immer mehr zurück.

Die einfachste Oxydationsbleiche ist die mit Luft, durch die das orangegelbe bis braune Palmöl, die dunklen Sorten schwieriger, völlig entfärbt werden kann. Die Luft wird durch das heiße Palmöl gedrückt oder gesaugt. Je höher die Temperatur ist, desto rascher tritt die Entfärbung ein, desto größer sind aber auch die Verluste durch Abdestillieren von freier Fettsäure. Die kürzeste Bleichdauer ist 5^h.

Die Wirkung des nascierenden Sauerstoffs wird durch die Ozonbleiche (*A. P.* 1 180 372 [1914]; *A. P.* 1 425 803 [1922]; Apparat von SIEMENS & HALSKE, *D. R. P.* 312 642), durch Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd (30%ige Lösung von MERCK), von Perboraten (*D. R. P.* 149 335) und von organischen Superoxyden (Lucidol, d. i. Benzoylsuperoxyd der VEREINIGTEN CHEMISCHEN WERKE A. G. in Charlottenburg, *D. R. P.* 214 937 und 439 059) ausgenutzt.

Hierher gehört auch die Verwendung von Bichromaten und Chloraten, die, in wenig Wasser gelöst, gleichzeitig mit der zum Freimachen des Sauerstoffs notwendigen, äquivalenten Menge Schwefel- oder Salzsäure dunklen Fetten bei einer wenig über dem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur zugesetzt werden. Diese Bleichmethode findet hauptsächlich für die Raffination von Knochenfett Anwendung.

Auch die Chlorbleiche ist schließlich eine Oxydationsbleiche. Die elektrische Bleiche, bei welcher durch Elektrolyse von Chloriden Chlor oder wirksame Chlorverbindungen entstehen, hat keinen Eingang in die Ölraffination gefunden. Auch Chlorkalk und „Bleichlaugen" werden nur noch ausnahmsweise verwendet.

Von reduzierenden Bleichmitteln ist der Blankit der *I. G.*, s. Hydrosulfite, hervorzuheben. Die Anwendung erfolgt in alkalischer Lösung.

Die Entfernung von Riech- und Geschmackstoffen, die sog. Desodorisierung, gehört zur Herstellung von Speisefetten und -ölen, weshalb sie bei diesen besprochen wird.

VI. Beschreibung technisch wichtiger Öle und Fette.

Im folgenden sollen diejenigen Fette und Öle besprochen werden, die fabrikmäßig gewonnen und weiterverarbeitet werden. Außerdem werden einige Fette und Öle erwähnt, die aus dem einen oder anderen Grunde, sei es, daß sie in großen Mengen vorkommen, sei es, daß sie z. B. medizinisch wertvolle Eigenschaften haben, möglicherweise in einer nahen Zukunft technische Bedeutung erhalten werden[1].

1. Pflanzenöle und -fette.

Leinöl. Es wird aus den Samen des Flachses oder Leins, Linum usitatissimum L., gewonnen. Die größten Mengen Leinsaat erzeugen Rußland, besonders in den Gegenden am Asowschen Meer, und die ehemals baltischen Provinzen, in erster Linie das heutige Lettland — das Vorkommen im übrigen Europa ist daneben von untergeordneter Bedeutung —, Indien (Bombay- und Calcuttasaat), China, Japan, Nordamerika und Argentinien (La-Plata-Saat). Die kapselförmige Frucht des Flachses schließt 10 grünlich- bis dunkelbraune, eiförmige, stark plattgedrückte Samen ein. Länge derselben 3,5—5,5 *mm*, Breite 2—2,7 *mm*, Dicke 0,9—1,3 *mm*. Tausendkorngewicht 4,3—8,9 *g*, Ölgehalt 30,5—43%, meist 36 bis 40%. Spielart, Klima, Düngung u. s. w. beeinflussen ihn bedeutend. Ist der Flachs der Fasergewinnung wegen angebaut, dann erfolgt die Ernte vor der vollständigen Reife; die Saat wird Schlaglein genannt, zum Unterschied vom völlig ausgereiften Saatlein, welcher mehr und besseres Öl liefert. Von den verschiedenen Spielarten seien angeführt: Linum us. vulgare, Schließ- oder Dreschlein, hauptsächlich Faserpflanze, Linum us. humile, Spring- oder Klanglein, hauptsächlich Ölsaatpflanze, Linum us. forma hiemalis, eine zweijährige Spielart, Linum us. regale, der Königslein, schließlich der ägyptische Lein und der amerikanische Lein, Linum americanum album mit weißen Blüten.

Die Leinsaat wird oft schon am Gewinnungsort von den oft ölhaltigen Verunreinigungen (Knöterich-, Hanf-, Labkraut-, Cruciferensamen) befreit. Als reinste Saat und dadurch die mit dem besten Öl gilt die baltische.

Das kaltgepreßte Leinöl ist ein brauchbares Speiseöl. Seine Gewinnung zu Speisezwecken, die nie von mehr als örtlicher Bedeutung war, geht aber immer mehr zurück. Der Großbetrieb gewinnt das Öl durch Pressen der ungeschälten, zerkleinerten und auf 65—70° erwärmten Saat auf Etagenpressen, seltener durch Extraktion, fast ausschließlich für technische Zwecke. Das frische Öl ist hell- bis dunkelgelb, durch Wasser und Zellreste trüb und wird durch Filtration geklärt. Auch ein Ablagern des Öles vor der Filtration unterstützt die Klärung. Um auch den im Leinöl gelösten „Schleim" zu entfernen, ließ man es früher sogar monatelang lagern. Dieser, in frischem Öl stets vorhanden, und in besonderem Maße dann, wenn das Öl aus unreifer oder feuchter Saat stammt, bleibt zunächst gelöst und scheidet sich erst beim Lagern oder beim raschen Erhitzen des Öles auf 250—300° ab. Man bezeichnet diesen Vorgang als Brechen, Umschlagen oder Flocken des Leinöls. Der ausgeflockte Schleim bildet eine gelatinöse Masse (auch Leinölbutter genannt), ist sehr voluminös, beträgt aber nur einige Zehntel-*Gew.*-% des Leinöls. Er besteht aus Erdalkaliphosphaten. Die Entfernung der Schleimstoffe ist für Firnisöl nicht notwendig, wohl aber zur Herstellung des sog. Lackleinöls. Außer Ablagern und Erhitzen wurde auch starkes Abkühlen vorgeschlagen. Jedes der früher genannten allgemeinen Ölreinigungsverfahren, Behandlung mit Säuren, Alkalien, Bleicherden u. s. w., entfernt auch mehr oder weniger die gelösten Schleimstoffe.

Auf die Zusammensetzung hat das Klima und daher die Herkunft großen Einfluß: D^{15} 0,928—0,938, D^{20} 0,928—0,931; n_{20} 1,4785—1,4815; Ep. unter —15°; V. Z. 188—195; J. Z. 168—190, häufigste Werte 169—180; Rh. Z. 109—118,5; Hexabromidzahl 54,3—59,1; Unverseifbares bis 2,5%; Fettsäuren: *Schmelzp.* 13—24°, Ep 13—21°.[1]

[1] Die hier und im folgenden vorkommenden Abkürzungen bedeuten: V. Z. Verseifungszahl, R. M. Z. REICHERT-MEISSL-Zahl, Rh. Z. Rhodanzahl, J. Z. Jodzahl, A. Z. Acetylzahl, P. Z. POLENSKE-Zahl, Ep Erstarrungspunkt, n Brechungskoeffizient.

Zusammensetzung[1] eines La-Plata-Öls: α-Linolensäure 20,1%, Isolinolensäure 2,7%, α-Linolsäure 17,0%, β-Linolsäure 41,8%, Ölsäure 4,5%, Oxysäuren 0,5%, gesättigte Säuren (Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure) 8,3%, Glycerinrest 4,1% und Phytosterin 1,0% (EIBNER und SCHMIDINGER, *Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze* 30, 293 [1923]).

Der niedrige Erstarrungspunkt, die hohe Dichte und die hohe Jodzahl sind für Leinöl charakteristisch.

Die wichtigste Eigenschaft des Leinöls ist die Veränderung, die es durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs erfährt. Es verwandelt sich in eine feste geschmeidige, aber wenig elastische Substanz, das Linoxyn. Die Zusammensetzung desselben ist noch nicht genau bekannt. Fest steht nur, daß Oxydations-, Polymerisations- und Abbauprodukte in ihm nebeneinander vorhanden sind und daß gleichzeitig die kolloide Beschaffenheit des Linoxyns eine Rolle spielt. Auf der Linoxynbildung beruht das Trocknen des Leinöls und damit seine Rolle als Anstrichmittel in Form von Firnis, Lacken, Ölfarben und seine Verwendung zur Herstellung von Linoleum (s. d.), Linkrusta und Wachstuch. Ein gutes Leinöl braucht zum vollständigen Trocknen in dünner Schicht höchstens 3 Tage. Die Trockenzeit wird durch Zusatz von Sikkativen bedeutend gekürzt (s. Firnis, Bd. V, 373). Eine von den genannten ganz abweichende Verwendungsart ist die zu Schmierseifen (s. Seifen). Wie Sauerstoff, nimmt Leinöl auch Schwefel auf. Diese Eigenschaft verwendet man einerseits zur Herstellung von Faktis, andererseits zu der des offizinellen Oleum lini sulf.

Die Preßrückstände, die Leinölkuchen, sind ein sehr gutes Kraftfuttermittel. Sie geben beim Anmachen mit Wasser einen konsistenten Schleim und wirken verdauungsanregend.

Hanföl. Aus den Früchten der Hanfpflanze, Cannabis sativa L. Die Heimat des Hanfes ist Südasien; er wird aber, da er von Klima und Bodenverhältnissen ziemlich unabhängig ist, auch in anderen Teilen Asiens, namentlich in China, ferner in Afrika, Nord- und Südamerika und in Europa, hier vor allem in Rußland, angebaut. Die Hanffrucht kommt, frei von der Deckhülle, unter dem unrichtigen Namen Hanfsamen auf den Markt. Sie enthält in ihrer besseren Qualität, dem Sähhanf, über 32 bis 35%, im Schlaghanf etwas weniger Öl. Die Saat wird im Orient und vielfach auch noch im europäischen Rußland auf primitive Weise erst in Schlagwerken zerkleinert, dann über freiem Feuer geröstet und weiterhin kalt gepreßt. Sie liefert, auf diese Art verarbeitet, ein hellgrünes, dünnflüssiges Öl. Im übrigen Europa wird der Hanfsamen in gut eingerichteten Fabriken wie Leinöl verarbeitet und warm gepreßt. Man erhält so ein dunkelgrünes Öl. Hanföl trocknet rasch, doch langsamer als Leinöl.

D^{15} 0,925–0,931; Ep unter –15 bis –28°. V. Z. 190 bis 195; J. Z. 140,5–158; Unverseifbares 0,5–1%.

Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren: Ölsäure 14%, Linolsäure 65%, Linolensäure 16%, Stearinsäure 4,5%, Phytosterin 0,5% (HAZURA und GRÜSSNER). Nach EIBNER ist jedoch bedeutend weniger Linolensäure vorhanden.

Das Hanföl wird hauptsächlich zur Herstellung von Schmierseife („grüne" Seife), als Leinölersatz, in Rußland auch als Speise- und Brennöl benutzt. Die Hanfkuchen sind ein brauchbares Futtermittel.

Mohnöl. Der Mohn, Papaver somniferum L., wird seit Beginn des 18. Jahrhunderts zur Ölgewinnung herangezogen. Der Ölgehalt des Mohnsamens, dessen Farbe je nach der Spielart weiß, blau, grau oder schwarz ist, ist bedeutend. Er beträgt bei indischer Saat 47–48%, bei levantinischer bis 51%, bei baltischer und südeuropäischer über 40%, bei mitteleuropäischer und amerikanischer 30–39%. Nur der weiße Mohn enthält auch in Mitteleuropa manchmal bis 48% Öl.

---

[1] Hier wie auch bei allen im folgenden angeführten Ölen und Fetten werden nur Beispiele gegeben, weil die Zusammensetzung innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen schwankt.

Ist die Saat stark verunreinigt, was insbesondere bei indischer Saat oft vorkommt, so muß sie vor der Verarbeitung gesiebt und in Bürstenmaschinen gereinigt werden. Durch kalte Pressung werden 30—35% eines hellgelben Öles erhalten, das ein angenehm schmeckendes Speiseöl bildet. Es muß bei der Aufbewahrung vor Licht und Luft geschützt werden, da es wegen seines Linolsäuregehaltes leicht verdirbt. Unreine, schlecht oder lang gelagerte Saat gibt, ebenso wie die zweite, bei 60—70° erfolgende Pressung, ein dunkleres, firnisartig schmeckendes Öl, das als Firnisöl, in der Seifenfabrikation, in geringem Umfange auch als Brennöl Verwendung findet. Eine wichtige Verwendungsart, wenn auch nicht bezüglich der in Betracht kommenden Mengen, ist die zu feinen Malerfarben. Die Preßrückstände sind ein gutes Kraftfuttermittel, das jedoch für Jungvieh nur mit Vorsicht gebraucht werden soll.

D^{15} 0,924—0,927; Ep. – 17 bis – 19°; n_{15} 1,4772—1,4774; n_{20} 1,4749—1,4789; V. Z. 189—198 J. Z. 133—158; Rh. Z. 78,7.

Zusammensetzung: Ölsäure 28,3%, Linolsäure 58,5%, gesättigte Säuren 7,2%, Glycerinrest 4,2%, Oxysäuren 0,8%, Unverseifbares 0,7% (EIBNER und WIBELITZ, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* 31, 114 [1924]). Linolensäure ist nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden.

Das Öl des mexikanischen Mohns, Argemone mexicana L. (trop. Afrika, Zentralamerika, Ost- und Westindien), findet als Brenn- und Medizinalöl Verwendung. Auch als Firnis- und als Seifenöl wäre es brauchbar.

J. Z. 107—124.

Nußöl von Juglans regia L. Zusammensetzung ähnlich der des Hanföles. Es wird nur im Kleinbetriebe gewonnen und ist ein ausgezeichnetes Öl für die Ölmalerei.

J. Z. 142—152.

Holzöl, Tungöl. Es wird aus den Samen des in die Familie der Euphorbiaceen gehörenden Ölfirnisbaumes gewonnen, u. zw. von den beiden Haupthandelssorten des chinesischen Holzöls das Hankowöl hauptsächlich aus den Samen von Aleurites Fordii Heussl., das wertvollere Kantonöl aus den Samen von Aleurites montana Wils., das japanische Holzöl aus den Samen von Aleurites (= Eläococca) cordata (= vernicia, japonica) Müll. Der Name Tungöl rührt von der chinesischen Benennung des Baumes her. Die Kultur des Holzölbaumes wird seit einigen Jahren auch in anderen Ländern, hauptsächlich auf Florida, mit Erfolg in Angriff genommen. Die apfelförmigen Früchte enthalten 3—5 Samen, die nach Entfernung der harten Schalen einen Gehalt von 48—59% Öl aufweisen. Die Holznüsse werden in ihrer Heimat erst geröstet, wodurch die Schalen aufspringen, sodann in Steintrögen durch Steinwalzen zu Mehl vermahlen und in einer Keilpresse gepreßt. Das Öl wird mit Wasser ausgekocht und abgeschöpft. Es ist das weiße Tungöl. Das schwarze Tungöl, durch Pressen des heißen Mehles gewonnen, kommt nur in der Heimat zur Verwendung. Das Handelsöl ist gewöhnlich trübe, hellgelb bis rotbraun, von unangenehmem Geruch.

Für die fabrikmäßige Gewinnung auf Seiherpressen werden die Kerne auf modernen Trockenanlagen getrocknet, auf besonderen Entschälungsmaschinen geschält und bei der zweiten Pressung bis fast 100° vorgewärmt. Man erhält so ein hellgelbes Öl erster und ein orangegelbes Öl zweiter Pressung. Auch Versuche, das Öl durch Extraktion zu gewinnen, liegen vor.

Der Geruch kann durch Durchleiten von Wasserdampf, allerdings nur vorübergehend, entfernt werden (M. Ewo und H. Fries, *Ö. P. a.* 40/25 vom 3. Januar 1925).

Das Holzöl besitzt eine ausgezeichnete Trockenfähigkeit. Es gibt, aufgestrichen, schon nach wenigen Stunden eine elastische, harte Haut, die in allen Schichten gleichmäßig fest ist. Das Trocknen beruht auf der Sauerstoffaufnahme der α-Eläostearinsäure (s. S. 182 und 228). Die störende Runzelbildung beim Eintrocknen kann man verhindern (z. B. H. REBS, *D. P. a.* R 67096 vom 25. März 1926). Bei Belichtung verwandelt sich das Holzöl infolge Umwandlung der α-Eläostearinsäure in β-Eläostearinsäure in eine weiße feste Masse. Beim Erhitzen

auf Temperaturen von über 250° erfolgt eine oft plötzliche Koagulation der ganzen Flüssigkeit zu einer festen Masse. Bei niederer Temperatur tritt diese Erscheinung langsam ein, z. B. bei 150° im Laufe einiger Tage. Sie ist durch Polymerisation, Kondensation, Umesterung und durch Übergang des Produktes aus dem Sol- in den Gelzustand zu erklären. Begreiflicherweise ist dies bei der Herstellung von Firnissen und Standölen aus Holzöl ungemein störend. Als Mittel gegen das Koagulieren oder wenigstens gegen dessen plötzliches Auftreten wendet man verschiedene Zusätze, wie Schwermetallverbindungen, Kolophonium, Kalkhartharze, Leinöl, Glycerin u. s. w., an (s. Firnis und Lacke).

Das koagulierte Holzöl ist in anderen trocknenden Ölen nicht löslich. Schmilzt man es aber mit diesen bei 300° zusammen, so entsteht ein Produkt, das in Terpentinöl, Benzol u. s. w. löslich ist (*D. R. P.* 114 400).

Der Holzölfirnis bzw. das Holzölstandöl wird nur in beschränktem Maße ungemischt, meist in Mischung mit Leinölfirnis verwendet. Er ist Ausgangsmaterial für hochwertige Lacke. In China und Japan dient das Holzöl zum Kalfatern der Schiffe. Der Ruß des verbrennenden Holzöles wird auf chinesische Tusche verarbeitet. In China wird es angeblich auch als Brech- und Abführmittel benutzt. Da es, innerlich genommen, giftig wirkt und auf der Haut Entzündungen hervorzurufen vermag, darf bei der Verarbeitung und Benutzung Vorsicht nicht außer acht gelassen werden. Das durch Erhitzen entstehende Koagulationsprodukt wird auch in der Faktisfabrikation benutzt, da die anfangs gelatinöse Masse beim Stehen sich in eine pulverisierbare, eine gewisse Druckelastizität besitzende Masse umwandelt.

Die Preßrückstände sind giftig und nicht zum Verfüttern geeignet.

D^{15} 0,933–0,949; n_{20} 1,5110–1,5207; Mittel 1,5175 (Der Brechungsexponent ist höher als der aller anderen Öle). Ep unter –17°; V. Z. 189–204; J. Z. 149–176; Rh. Z. 78,0–81,4.

Zusammensetzung: Ölsäure 5–9%, Eläostearinsäure 85–91%, gesättigte Fettsäuren 2–5%, Glycerinrest 4–5%, Unverseifbares bis 1%.

Kerzennußöl (Bankulnuß-, Candlenuß-, Lichtnuß-, Lackbaumöl). Die Kerne und Früchte des Lackbaumes, Aleurites moluccana Willd. (China, Indien, Molukken), enthalten etwa 60% eines hellgelben Öles, das infolge seines Gehaltes an Linolsäure (etwa 32%) und an Linolensäure (etwa 6%) Trockenfähigkeit besitzt. Die Nüsse sind von Zeit zu Zeit auf dem europäischen Markt zu sehen. Das Öl ist als Firnisöl und als Rohmaterial für Schmierseife verwendbar, dagegen nicht als Speiseöl, weil es purgierende Wirkung hat.

J. Z. 136–164.

Stillingiaöl (Talgsamenöl). Nach der Gewinnung des festen Fettes aus dem Mesocarp der Samen von Stillingia sebifera (s. S. 242) kann den Kernen das Öl entzogen werden, das in jeder Hinsicht dem Leinöl ähnlich ist. Das in China gewonnene Öl ist infolge der primitiven Herstellungsart dunkel und unrein. Es wird als Leuchtöl und Firnisöl verwendet, auch dem Holzöl zur Verfälschung zugesetzt.

D^{15} 0,9395–0,9458; n_{25} 1,4812; Ep unter –18°; V. Z. 203–210; J. Z. 154,7–159,8.

Heveaöl (Kautschuksamenöl, Parakautschukbaumöl). Die Samen von Hevea brasiliensis Müll. Arg. und H. guianensis Aubl. (Brasilien) enthalten in den Kernen 33–54% eines hellgelben Öles. Die stetige Ausdehnung der Kautschukplantagen läßt die Ölgewinnung aus Heveasamen in größerem Maßstabe erwarten. Das Öl ist zur Bereitung von Kautschukersatzmitteln, von Linoleum, wasserdichten Stoffen und von weicher Seife geeignet. Über seine Eignung zu Firnissen und Lacken sind die Meinungen noch geteilt.

D^{15} 0,9239–0,9302; n_{25} 1,4733; V. Z. 198–206; J. Z. 137,8–143,3.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 14% Stearin- und Palmitinsäure, 32,6% Öl-, 50,9% Linol-, 2,5% Linolensäure.

Cedernußöl aus den Samen der Zirbelkiefer, Pinus cembra L. (Alpen, Sibirien). Es besteht hauptsächlich aus dem Glycerid der Linolsäure, wird in Sibirien als Speiseöl verwendet und ist auch zur Firnisfabrikation geeignet.

J. Z. 150–160.

Auch die Samen der heimischen Coniferen, der Kiefer oder Föhre, Pinus sylvestris L., der Tanne, P. picea L., und der Fichte, P. abies L., werden zeitweise zur Ölgewinnung herangezogen. Die Öle sind mehr oder weniger trockenfähig.

Lallemantiaöl aus den Früchten des Lippenblütlers Lallemantia iberica (Südrußland, Sibirien, Armenien, Persien). Es ist dem Hanföl ähnlich und trocknet gut. Demnach könnte es als Firnisöl Gebrauch finden. Wird als Speise- und Brennöl verwendet.

J. Z. etwa 160.

Perillaöl aus den Samen des Lippenblütlers Perilla ocymoides L. (Indien, China, Japan, Anbauversuche in Amerika). Es hat unter allen bekannten Ölen die höchste Jodzahl, ist dem Leinöl sehr ähnlich, trocknet aber ungleichmäßig und unschön. Die Ernte wird vollständig im Ursprungslande aufgebraucht. Das Perillaöl wird in Japan bei der Lack- und Firnisbereitung, für Druckerschwärze und zum Wasserdichtmachen von Kleiderstoffen und Papierschirmen verwendet.

J. Z. 196–206; Rh. Z. 124,9–126,3.

Traubenkernöl. In den Samenkernen der edlen Weinrebe, Vitis vinifera L., zu 8–20%. Die Traubenkerne werden aus den getrockneten Trestern durch Aussieben gesondert und geben kalt gepreßt ein goldgelbes, geschmackloses, warm gepreßt ein dunkles, bitter schmeckendes Öl. Am besten eignet sich jedoch die Extraktion für die Gewinnung des Öles, die in Italien, in Südfrankreich und in Nordamerika in ziemlich großem Maßstabe betrieben wird. Wegen des großen Linolsäuregehaltes neigt es schon in den Trestern bei längerer Lagerung zur Oxydation. Es kann, mit Leinöl gemischt, für Firniszwecke verwendet werden und dient hauptsächlich als Seifenöl und nach Reinigung mit Schwefelsäure als Brennöl. Ausführliche Angabe über die Industrie des Traubenkernöls in Frankreich s. A. ROLET, *Rev. gén. Sciences pures appl.* **36**, 79 [1925].

D^{15} 0,9202–0,9262; n_{15} 1,4760–1,4769; Ep –10° bis –24°; V. Z. 189,7–196,2; J. Z. 125,8–142,8. Zusammensetzung: Glyceride der Ölsäure 35,9%, der Linolsäure 53,6%, der Palmitinsäure 5,2%, der Stearinsäure 2,2%, Unverseifbares 1,6%.

Tabaksamenöl. Die Tabaksamen, von Nicotiana tabacum L., enthalten 30—50% eines goldgelben Öles, das, durch kalte Pressung gewonnen, speisefähig ist (es hat keinen Tabakgeruch) und Trockenfähigkeit zeigt. Sie werden in Bulgarien zeitweise zur Ölgewinnung herangezogen.

Die ölreichen Samen der Klette, Arctium lappa L., und der Distel, insbesondere der als Unkraut in ungeheuren Mengen vorkommenden argentinischen Distel Cardo nutans, würden sich zur Gewinnung eines zu Speise- und Firniszwecken geeigneten Öles verwerten lassen.

J. Z. des Klettenöles 154, des Distelöles 120.

Das Benefingöl aus den Samen der Labiate Hyptis spicigera Lamk. (Westindien, Zentralafrika, Brasilien, Peru) wäre, wenn es in genügenden Mengen auf den Markt käme, ein guter Leinölersatz.

J. Z. 171.

Rüböl, Raps-, Reps-, Kohlsaat-, Colza-, Rübsenöl, ist die Bezeichnung für Öle aus den Samen einer Reihe von Brassicaarten (Familie der Cruciferen europäischer und indischer Herkunft), Brassica Napus L. (Sommer- und Winterraps), Br. Rapa L. (Sommer- und Winterrübsen), Br. Glauca Roxb. (gelber, indischer Raps, Guzeratraps), Br. dichotoma Roxb. (brauner, ind. Raps), Br. ramosa Roxb. (punktierter ind. Raps). Die Samen enthalten 33–44% Öl. Am ölreichsten ist Guzeratraps; Rübsen steht im allgemeinen hinter Raps zurück. Die Saat wird gepreßt, selten extrahiert. Das rohe Öl ist dunkelgelb bis braunrot, enthält Wasser und Schleimstoffe und muß für die Verwendung raffiniert werden. Dies geschieht für technische Zwecke in verbleiten Bottichen mit *konz.* Schwefelsäure (s. S. 220). Das gereinigte Öl ist hell- bis dunkelgelb und hat einen eigenartigen Geruch. Da das Rüböl noch in ziemlich großen Mengen als Brennöl verwendet wird, hat man bei der Raffination darauf zu achten, daß keine Verunreinigungen im Öl zurückbleiben, die den Docht verstopfen könnten.

Die Rüböle werden auf landwirtschaftlichen, einfachen Pressen auch für Speisezwecke kalt geschlagen. Die Verarbeitung zu Speiseöl im Großbetrieb geht vom warmgepreßten Öl aus. Rüböl findet ferner Verwendung zum Härten von Stahl (in rohem Zustande), zur Herstellung von Faktis und in polymerisiertem Zustande als Zusatz zu Mineralschmierölen. Die Polymerisation erfolgt durch Blasen, d. i. Durchleiten von Luft bei erhöhter Temperatur, oder durch elektrische Glimmentladungen (Voltol nach dem Verfahren von DE HEMPTINNE).

D^{15} 0,914–0,918; n_{15} 1,4720–1,4757; n_{20} 1,4726 bis 1,4742; Ep + 10 bis – 10; V. Z. 168–179 (besonders charakteristisch); J. Z. 94–106; Rh. Z. 81–82. Unverseifbares 0,4–1% (Phytosterine, darunter Brassicasterin und ein Sitosterin).

Zusammensetzung: Rüböl besteht hauptsächlich aus den Glyceriden der Erucasäure (Hälfte bis $^2/_3$ der Fettsäuren) und der Ölsäure. Außerdem wurde Linol- und Linolensäure und einige Prozente gesättigte Fettsäuren, darunter Arachinsäure, nachgewiesen. Die Hauptmenge des Öles ist Oleodierucin. Das Vorkommen von ätherischem Senföl (bis 0,12%) in minderen Sorten Rüböl macht diese schwefelhaltig (bis 0.2 *g* in 1 *l*).

Andere Cruciferenöle, die sich wenig oder gar nicht vom Rüböl unterscheiden und daher oftmals als solches im Handel erscheinen, sind:

Leindotteröl (Deutsches Sesamöl, Dotteröl, Rüllöl) aus den Samen von Camelina sativa Crantz. Es hat eine etwas bessere Trockenfähigkeit als Rüböl, kann daher dem Leinöl für Firnisherstellung in beschränktem Maße zugesetzt werden und gibt auch gute Schmierseife.

J. Z. 133–153.

Hederichöl aus den Samen von Raphanus raphanistrum L. (Hederich, Heiderettich, Ackerrettig, wilder Raps). Der Ölgehalt ist gering, 20–26%. Da die Pflanze als Unkraut wächst, ist der Samen stark verunreinigt, weshalb man ihn nicht gerne verarbeitet.

Senföle, u. zw. das Schwarzsenföl aus den Samen von Sinapis nigra L., Weißsenföl aus den Samen von Sinapis alba L., Indisches Senföl aus den Samen des Sareptasenfs, Sinapis juncea L., alle drei hauptsächlich in Indien und Südrußland mit einem Ölgehalt von etwa 30%.

Alle Cruciferensamen und dadurch auch die daraus erhältlichen Preßkuchen enthalten gewisse Glucoside (Sinigrin u. ä.), die durch Einwirkung von Enzymen (Myrosin) bei Gegenwart von Wasser in ätherisches Senföl und Zucker zerfallen. Schwarzsenfsamen enthält das Sinigrin, $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$, d. i. myrosinsaures Kalium. Es zerfällt in Allylsenföl ($C_3H_5 \cdot NCS$), Traubenzucker und Kaliumbisulfat. Eine ähnliche Spaltung erleidet das sich besonders im schwarzen Senf vorfindende Rhodansinapin, $C_{16}H_{23}NO_5 \cdot HCNS$. Das Sinalbin des Weißsenfs ($C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$ oder $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$) zerfällt in Sinalbinsenföl, $C_7H_7O \cdot NCS$, Traubenzucker und saures schwefelsaures Sinapin.

Da diese Reaktionen schon beim Anrühren des Kuchenmehls mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zustande kommen und da die ätherischen Senföle im Tiermagen in zu großer Menge giftig wirken, können Kuchen, aus denen sich Sinalbinsenföl entwickelt, nur vorsichtig, Schwarzölsenfkuchen aber, aus denen sich große Mengen Allylsenföl entwickeln, überhaupt nicht verfüttert werden. Dagegen sind die Rapskuchen, wie man allgemein die Preßrückstände von der Rübölgewinnung, auch aus Rübsen u. s. w., nennt, ein wertvolles Kraftfuttermittel, weil das sich daraus in nur geringer Menge bildende, mit den eben genannten nicht identische ätherische Senföl dem Tier in diesen Mengen zuträglich ist und anregend wirkt. Daß sich die Glucoside nicht vorzeitig zersetzen, so daß die ätherischen Senföle in das Öl kommen und bei der Weiterverarbeitung lästig fallen, wird durch entsprechende Regelung des Feuchtigkeitsgehaltes und der Temperatur der Saat vor dem Pressen verhindert.

Die Senfkuchen werden außer zur Gewinnung von ätherischem Senföl auch noch zur Herstellung von Tafelsenf (s. Senf) und zur Bereitung von Senfpflastern benutzt.

Sojaöl (Sojabohnen-, Saubohnen-, Chinesisches Bohnenöl) wird aus der Sojabohne, Soja hispida Mönch = Soja japonica Savi, einem Schmetterlingsblütler, gewonnen. Die Sojabohne wird in der Mandschurei, in China und Japan, versuchsweise auch in Europa und Amerika in zahlreichen Abarten angebaut, gleicht kleinen Erbsen und enthält bis 20%, durchschnittlich 18% Öl. Sie ist als eines der wichtigsten

Nahrungsmittel des asiatischen Ostens dort das Rohmaterial für die mannigfaltigsten genießbaren Produkte. Der große Proteingehalt von 30–40% gibt ihr besonderen Nährwert.

In den Kleinbetrieben der Heimatländer werden die Bohnen auf Kollergängen gemahlen, in Schilf- oder Jutesäcke gepackt, über Kochkesseln auf Sieben gelagert, durch Dampf erwärmt und auf Keil- oder Spindelpressen ausgepreßt. In Großbetrieben, auch in europäischen, werden sie, ähnlich anderen Ölsaaten, nach entsprechender Vorbehandlung auf Seiherpressen 2mal gepreßt oder wegen des verhältnismäßig geringen Ölgehaltes extrahiert. Das raffinierte Sojaöl ist hellgelb, von angenehmem Geruch und Geschmack. Es wird als Speiseöl und zur Herstellung von Margarine (auch gehärtet) verwendet. Das unraffinierte Öl wird in beträchtlichen Mengen der Seifenherstellung zugeführt und kann wegen seiner erheblichen Trockenfähigkeit auch als Zusatz zu Leinölfirnis und zur Faktisbereitung benutzt werden. Die Preßrückstände sind wegen des hohen Eiweißgehaltes ein gutes Kraftfuttermittel und bilden häufig das Rohmaterial für die Gewinnung von Pflanzenlecithin (J. D. RIEDEL, *D. R. P.* 464 554 [1922]).

D^{15} 0,922–0,927; n_{20} 1,4736–1,4768; V. Z. 188–194; J. Z. 122–136; Rh. Z. 79,2. Ep der Fettsäuren 17–22°.

Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren: 6,8% Palmitin-, 4,4% Stearin-, 0,7% Arachin-, 0,1% Lignocerin-, 33,4% Öl-, 51,5% Linol-, 2,3% Linolensäure, 0,2–1,2% unverseifbare Bestandteile, darunter Stigmasterin.

Sonnenblumenöl. Die Sonnenblume, Helianthus annuus L., wird in Ungarn, Rumänien, Südrußland, Indien, China, Mexico, Peru zum Zwecke der Ölgewinnung angebaut. Die Früchte (ungeschälte Saat) enthalten je nach Herkunft 22–37%, die Kerne 44–51% Öl. Die Saat wird auf einer Reihe von Schüttel- und Drehsieben von Staub und von Pflanzenteilen (Stengeln u. s. w.) befreit und in 3 Größen sortiert, geht dann zwecks Trennung der Schalen von den Kernen über Mahlgänge und Sichtmaschinen (s. S. 185 u. ff.), worauf die Zerkleinerung der Kerne auf Walzenstühlen und das Pressen auf Seiher- oder Etagenpressen folgt. Dem Schälen muß ev. ein Trocknen vorangehen. Es bleiben noch etwa 10% Schalen bei den Kernen, was das Abfließen des Öles beim Pressen erleichtert. Das Sonnenblumenöl wird auch durch Pressen oder durch Extraktion der ungeschälten Saat gewonnen. Heißgepreßtes Sonnenblumenöl setzt ähnlich dem Leinöl Flocken (Pflanzenschleim) ab. Im Satz von lange gelagertem Öl findet sich in kleinen Mengen aus den Schalen stammendes, hochschmelzendes Wachs (Cerotinsäurecerylester).

Das kaltgepreßte Öl ist als solches, das warmgepreßte nach Raffination für Speisezwecke geeignet, ferner zur Herstellung von Seifen (auch Schmierseifen) und für manche Malerfarben. Die Preßkuchen sind ein gutes Kraftfuttermittel, auch für Pferde.

D^{15} 0,920–0,927; n_{15} 1,4737; V. Z. 188–194; J. Z. 120–135, meist nahe 120; *Schmelzp.* der Fettsäuren 17–24°; Ep der Fettsäuren 17–18°.

Zusammensetzung: 39% Öl-, 47,2% Linolsäure, 9% gesättigte Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, etwas Arachin- und Lignocerinsäure), 0,5% Oxysäuren, 4,3% Glycerinrest, 0,6% Unverseifbares (auch bis 1,2%).

Safloröl aus den Früchten des Saflors, der Färberdistel, Carthamus tinctorius L. Die ungeschälten Früchte enthalten 25–30% Öl. Es dient wie das Sonnenblumenöl, dem es ähnlich ist, Speise- und Brennzwecken, in Indien auch zum Kalfatern der Schiffe. Ferner stellen die Inder aus Safloröl das sog. Afridiwachs oder Roghan her, indem sie es in tönernen Gefäßen 12^h dick kochen und dann in zum Teil mit Wasser gefüllte Schalen bringen, in denen es zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Das Afridiwachs dient zur Herstellung von Afridiwachstuch.

J. Z. 126–150.

Madiaöl aus den Früchten der Ölmadie, Madia sativa L. (Chile, Californien, versuchsweise Süddeutschland), zu etwa 33%. Das kaltgepreßte Öl dient als Speiseöl, das warmgepreßte als Brennöl, Schmieröl und in der Seifenfabrikation.

Bucheckernöl. Die Rotbuche, Fagus sylvatica L., enthält in den geschälten Früchten bis zu 43% Öl. Kalt gepreßt, ist es ein vorzügliches Speiseöl. Öl aus ungeschälten Samen ist bitter und kann nur zu technischen Zwecken verwendet werden. Die Rückstände der Pressung enthalten das Fagin, wahrscheinlich mit Cholin identisch, bei dessen Zersetzung das giftige Trimethylamin entstehen kann. Sie eignen sich daher nicht zur Verfütterung an Pferde, schaden aber angeblich Wiederkäuern, Schweinen und Hühnern nicht.

D^{15} 0,9099–0,9225; n_{15} 1,4729–1,4752; Ep —17°; V. Z. 190,5–196,3; J. Z. 104,4–111,2.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 4,9% Palmitin-, 3,5% Stearin-, 76,7% Öl-, 9,2% Linol-, 0,4% Linolensäure.

Paranußöl, das Öl aus den Nüssen von Bertholletia excelsa Humb. et Bonpl., auch brasilianische Nüsse, Steinnüsse genannt, findet als Speiseöl und in der Seifenfabrikation Verwendung.

Nigeröl. Aus den fälschlich Samen genannten Früchten der Ramtille, Nigerpflanze, Guizotia oleifera, einer Composite. Die Früchte werden in Abessinien zum Zwecke der Ölgewinnung nach dem Vermahlen ausgekocht, in Europa dagegen kalt und warm gepreßt. Sie liefern ein gutes Speiseöl, das auch als Brenn- und Seifenöl und als Ersatz für Leinöl dienen kann.

D^{15} 0,9248–0,9270; n_{15} 1,4768; Ep –9°; V. Z. 178,9–192,2; J. Z. 135.

Maisöl. Es wird aus dem Keim von Zea mais L. (Maiskorn, Welschkorn, Kukuruz, türkischer Weizen) gewonnen. Heimat des Maiskorns, das jetzt in allen Erdteilen angebaut wird, ist Amerika, das für die Maisölgewinnung in erster Linie in Betracht kommt. Die Gewinnungsart als Nebenprodukt bei der Spiritusbrennerei und der Bierbrauerei, wo es nach der Gärung von der Oberfläche der Gärbottiche abgeschöpft wurde, kommt heute, nach der Einstellung derartiger Betriebe in Amerika und auch wegen der minderen Qualität so gewonnener Öle wenig in Betracht. Für die genannten Zwecke und auch für die Maisstärkefabrikation (s. Stärke) nimmt man jetzt eine Trennung des Keims vom Maiskorn vor (Entkeimungsmaschinen: Degerminator und Separator in UBBELOHDE, II, Abb. 47—49, S. 313—315). Das Maiskorn wird in warmem Wasser eingeweicht, dann zerbrochen und mit Wasser angerührt, wonach die Keime an die Oberfläche steigen, abgeschöpft und getrocknet werden (Naßmüllerei). Die Abtrennung des Keims gelegentlich der Herstellung von Maismehl und Maisflocken geschieht auf vollkommen trockenem Wege. Das Maiskorn wird zunächst geschrotet, wodurch der Maiskeim plattgedrückt wird und durch Siebe vom Maismehl abgetrennt werden kann. Dadurch wird gleichzeitig die durch das Öl beeinträchtigte Haltbarkeit der Maismehlprodukte erhöht.

Die Maiskeime enthalten 33—37% Öl; bei den technisch gewonnenen Keimen geht jedoch der Ölgehalt kaum über 28% hinaus. Die Gewinnung des Öles aus den Keimen erfolgt auf übliche Art durch Pressen oder Extrahieren. Die Keime enthalten ein Ferment, das während des Lagerns eine Vermehrung der freien Fettsäure im Öl, Oxydation der Linolsäure und dadurch Selbsterhitzung der Keime verursachen kann. Das Öl ist je nach der Gewinnungsart goldgelb bis dunkelbraun und besitzt einen an Getreide erinnernden Geruch und Geschmack, der bei den hellen Ölen schwach und angenehm, bei den dunkeln aufdringlich ist.

Das Maisöl ist als Seifenöl besonders zu Schmierseifen, wegen der nicht geringen Trockenfähigkeit als Zusatz zu Firnis und als Rohprodukt zur Faktisherstellung verwendbar. Raffiniert ist es ein gutes Speiseöl; es kann auch zu Speisefett gehärtet werden. Die Maisölkuchen sind ein ausgezeichnetes Kraftfutter.

D^{15} 0,9205–0,9269; n_{15} 1,4740–1,4767; Ep –15 bis –10°; V. Z. 192–199; J. Z. 120–130; Rh. Z. 77,1–78,1; Ep der Fettsäuren 13–19°.

Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren: 7,7% Palmitin-, 3,5% Stearin-, 0,4% Arachin-, 0,2% Lignocerin-, 45,4% Öl-, 40,9% Linolsäure. Der Gehalt an Unverseifbarem ist auffallend groß, 1,4–2,2%, darunter Stigmasterin, α-, β- und γ-Sitosterin und Dihydrositosterin.

In viel kleinerem Maßstabe kommen vorübergehend die Keime des Weizens, Roggens, der Gerste und der Hirse für die Ölgewinnung zur Anwendung.

Cottonöl, Baumwollsamenöl. Es wird aus den Samen hauptsächlich folgender Arten der Baumwollstaude, Gossypium, gewonnen: G. barbadense (Heimat Westindien, kultiviert in Nord- und Mittelamerika, Brasilien, Peru, Nordafrika), sog. Sea-Island-Saat, G. hirsutum (Westindien, Mexiko), Uplandsaat, G. peruvianum Cav. (Südamerika), G. herbaceum (Ostindien, Kleinasien, Türkei, Ägypten, Nordamerika), sog. indische Saat, G. arboreum (Abessinien, Oberer Nil, Guinea, China, Ost- und Westindien). Der Ölgehalt beträgt 17—24%; er ist bei der ägyptischen Saat am größten, bei der chinesischen am kleinsten.

Die Entkernungs-, Egreniermaschinen (s. Baumwolle, Bd. II, 130) lassen die meisten Baumwollsaatarten mit kurzen Baumwollfasern, der Grundwolle, bedeckt (2—4% des Samengewichtes). Nur die Sea-Island-Saat und die ägyptische ist fast faserfrei. In den Ölfabriken erfolgt zunächst eine Reinigung von Staub und von lose mitgeführten Fasern durch Siebe und Windsichter. Die Entwollung geschieht durch Linter, die ähnlich den Egreniermaschinen eingerichtet sind, nur daß die Zähnung der Sägemesser, entsprechend den kürzeren Fasern, kleiner ist. Die Saat kann der Entölung geschält oder ungeschält zugeführt werden. Die Schäl- oder Enthülsungsmaschinen, Huller genannt, sind im wesentlichen aus Stahlmessern gebildete Zylinder, die in einem ebenfalls aus Messern bestehenden Mantel rotieren. Auf Sieben und Windsichtern werden dann die losgelösten Schalen von den Kernen getrennt.

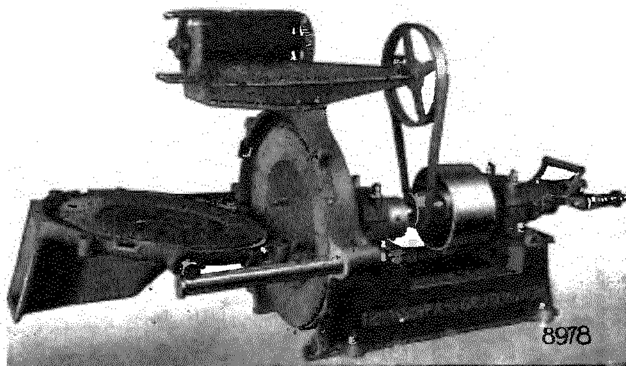


Abb. 92. Schäler für Baumwollsaat (geöffnet) der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Die FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G. baut zum Schälen der Baumwollsaat Scheibenmühlen, Abb. 92, deren Scheiben mit zahlreichen von Rillen gekreuzten Riffeln versehen sind. Die Spaltweite zwischen den Schälscheiben kann auch während des Betriebes mittels der Stellvorrichtung geändert werden. An die Schälmaschine schließt sich ein Doppelschüttler unmittelbar an, der aus zwei in einem Eisengestell schwingenden, übereinander aufgehängten Siebkästen besteht. Die ölhaltigen Fleischteilchen fallen durch die Siebbleche, die Schalen gleiten über die Siebe und werden gesondert ausgetragen.

Die Entölung der geschälten, wie auch der ungeschälten Saat erfolgt durch Pressen, nicht durch Extraktion.

Infolge eines in den Kernen enthaltenen Harzes und des begleitenden Farbstoffs, des Gossypols, ist das rohe Cottonöl rot bis dunkelbraun. Es wird fast immer, auch für technische Verwendung, raffiniert (s. S. 221 bei Neutralisation). Das Öl wird dann für Speisezwecke auf übliche Weise gebleicht und desodorisiert. Zur Erzielung kältebeständiger Öle werden die festen Bestandteile, das Cotton- oder Baumwollstearin, in liegenden Krystallisiergefäßen unter Kühlen und Rühren abgeschieden. Die so erhaltenen Öle heißen Winteröle im Gegensatz zu den nicht demargarinierten Sommerölen (s. Speiseöle und -fette).

Das Cottonöl ist auch Seifenöl, obwohl die Seifen leicht nachdunkeln. Der tiefgefärbte, nahezu schwarze Soapstock wandert gleichfalls in die Seifensiedereien. Die Gewinnung der in ihm enthaltenen Fettsäuren erfolgt durch vollständiges Verseifen, wiederholtes Aussalzen und Verschleifen, wobei der Farbstoff in die Unterlaugen geht.

Die Cottonkuchen sind, die aus wolliger Saat ausgenommen, ein geschätztes Kraftfuttermittel. Der Proteingehalt ist bei denen aus geschälter Saat natürlich größer als bei denen aus ungeschälter Saat.

D^{15} 0,905–0,930; n_{15} 1,4743–1,4752; Ep 6 bis –1°; das Öl beginnt aber schon bei 15° „Stearin“ abzuscheiden. V.Z. 191–198; J.Z. 101–117; Rh. Z. 67,0; *Schmelzp.* der Fettsäuren 34–43°; Ep der Fettsäuren 28–40°.

Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren: 20% Palmitin-, 2% Stearin-, 0,6% Arachin-, 0,3% Myristin-, 35,2% Öl-, 41,7% Linolsäure. Außerdem 0,7–1,6% unverseifbarer Anteil.

Für Cottonöl charakteristische Farbenreaktionen. Reaktion nach HALPHEN: Gleiche Volumteile (2 cm^3) des zu untersuchenden Öles, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1% Schwefel gelöst enthält, werden mittels siedender *konz.* Kochsalzlösung ¼–1½ h erhitzt. Bei Gegenwart von Cottonöl tritt rosa bis dunkelrote Färbung auf. Die Salpetersäurereaktion, die darin besteht, daß man das Öl mit Salpetersäure (*D* 1,375) schüttelt, läßt durch kaffeebraune Färbung noch 10–20% Cottonöl erkennen. Die BECCHIsche Reaktion und ihre Abänderung, die MILLIAUsche Reaktion, beruhen darauf, daß Cottonöl oder dessen Fettsäuren, mit Alkohol, Äther, Salpetersäure, Amylalkohol und eventuell Rüböl und Silbernitrat erhitzt, letzteres reduzieren, so daß eine rotbraune Färbung entsteht.

Kapoköl steht dem Cottonöl sehr nahe, wie der in Indien und Südamerika heimische Kapokbaum, Eriodendron anfractuosum L., der Baumwollstaude. Der Samen ist von Fasern umhüllt, die aber durch Walzen, Siebe und Exhaustoren leicht entfernbar sind. Der Ölgehalt der Samen beträgt etwa 25%. Das Öl ist kaltgepreßt oder raffiniert als Speiseöl, sonst als Brennöl oder in der Seifenfabrikation verwendbar.

Sesamöl. Aus den Samen der Sesampflanze, einer Pedaliacee. Man unterscheidet im Handel indische Saat, hauptsächlich von Sesamum indicum L., levantinische, hauptsächlich von S. orientale L., und afrikanische, hauptsächlich von S. radiatum Schum. Der Ölgehalt der Samen variiert nach der Sorte, dem Jahrgang, den klimatischen und Bodenverhältnissen, der Düngung und sonstiger Pflege zwischen 47 und 57%. Der Pressung geht eine gründliche Reinigung von anhaftender Erde durch wiederholtes Sieben und Bürsten, manchmal auch ein Entschälen voraus (s. S. 187). Das Schälen muß, da der große Ölgehalt der Saat leicht ein Verschmieren der Schälapparate zur Folge hat, vorsichtig geschehen. Gewöhnlich wird einmal kalt und auf Seiherpressen einmal, auf Etagenpressen zweimal warm gepreßt. Das kaltgepreßte Öl von guter Saat ist hellgelb, von mildem Geschmack, geruchlos und gut haltbar. Die Farbe der späteren Pressungen variiert von hellgelb bis dunkelbraun, der Geschmack von Würzhaftigkeit bis zur Ungenießbarkeit. Die Öle dritter Pressung können nur als Seifenöle verwendet werden. Dasselbe gilt für Extraktionsöle, die wegen des Harzgehaltes der Saat sehr dunkel sind.

Die guten Sorten des Sesamöles werden als Speiseöle, zur Herstellung von Margarine u. s. w., geringerwertige in der Seifenfabrikation und als Brennöle verwendet. Die Nahrungsmittelgesetze vieler Länder verlangen einen Zusatz von einigen Prozenten Sesamöl zu Kunstspeisefetten, wie Margarine u. s. w., um diese durch die BAUDOUINsche Reaktion leicht erkennbar machen zu können.

D^{15} 0,921–0,924; n_{15} 1,4748–1,4762; Ep. –4 bis –6°; V. Z. 187–193; J. Z. 103–117; Rh. Z. 75,7–78,1; *Schmelzp.* der Fettsäuren 23–32°; Ep der Fettsäuren 19–29°.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 7,7% Palmitin-, 4,6% Stearin-, 0,4% Arachin-, 0,04% Lignocerin-, 48,1% Öl-, 36,8% Linolsäure. Bis 1,4% Unverseifbares, bestehend aus Phytosterin, rechtsdrehendem Sesamin $C_{20}H_{19}O_6$ (nach neueren Untersuchungen möglicherweise $C_{15}H_{16}O_5$) und Sesamol, dem Methylenäther des Oxyhydrochinons, $C_7H_6O_3$. Dieses ist der Träger der Furfurolreaktion des Sesamöls.

Als typische Sesamölreaktion gilt die Furfurolreaktion nach BAUDOUIN. Ein Körnchen Rohrzucker wird in 10 cm^3 *konz.* Salzsäure gelöst und mit 20 cm^3 der Ölprobe geschüttelt. Nach einiger Zeit der Ruhe färbt sich die wässerige Schicht karmoisinrot. Den gleichen Effekt erzielt man durch Schütteln des Öles mit einer 2%igen alkoholischen Furfurollösung.

Man unterscheidet, je nach der Farbe der Saat, aus der sie stammen, helle und dunkle Sesamölkuchen. Die hellen sind wohl mehr geschätzt, doch geben beide Arten ein ausgezeichnetes Kraftfutter.

Kürbiskernöl. Die Früchte der Kürbispflanze, Cucurbita pepo L., enthalten zahlreiche Samen mit 25–42% Öl. Zur Gewinnung des Öles, welche in landwirtschaftlichen Kleinbetrieben, aber auch fabrikmäßig erfolgt, werden die ungeschälten Kerne getrocknet, dann enthülst und gepreßt. Je nach der Arbeitsweise fallen die Öle hellgelb, braunrot bis rötlichgrün aus. Die dunklen Öle fluorescieren merklich. Kürbiskernöl ist ziemlich schwer bleichbar, doch hellt schon die Neutralisation mit Alkalien die Farbe bedeutend auf. Das aus guten geschälten Kernen kalt gepreßte

Öl besitzt angenehmen Geschmack und Geruch und kann ohne jede Raffination als Speiseöl Verwendung finden. Nach der Raffination ist auch das warmgepreßte Öl ein gutes Speiseöl. Es findet auch als Brennöl und in der Seifenfabrikation Verwendung.

D^{15} 0,920–0,928; n_{25} 1,4740; Ep –15 bis –16°; V. Z. 188–196; J. Z. 113–130; *Schmelzp.* der Fettsäuren 26,5–30°; Ep der Fettsäuren 24,5–32°.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 30% gesättigte Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure), 25% Öl-, 45% Linolsäure.

Dem Kürbiskernöl in Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeit ähnlich sind die Öle aus den Kernen anderer Cucurbitaceen, wie des Schwammkürbis, Luffa aegyptica, der Melone, Cucumis melo, der Wassermelone, C. citrullus.

Talerkürbisöl, Koemeöl, aus den Samen von Telfairia pedata (Afrika). Die Kerne enthalten bis 65% Öl, das dem Olivenöl ähnlich ist. Die Schalen und das den Kern umgebende Bastgewebe enthalten einen bitteren Stoff. Da die Bloßlegung des Kernes aber schwierig ist, konnten sich die Samen den europäischen Markt nicht gewinnen. Die Eingeborenen verwenden das Öl als Speiseöl und zum Einreiben der Haut.

Olivenöl. Es wird aus dem Fleische der Frucht des Ölbaumes, Olea europaea L., gewonnen. Von diesem gibt es zwei Formen, den wilden Ölbaum oder Oleaster, Olea europaea var. oleaster D. C., und die kultivierte Form, Olea europaea var. sativa D. C. Heimat des Ölbaumes sind die Mittelmeerländer. Die Olivenkultur wird im südlichen Europa, besonders in Italien, u. zw. Toscana (Lucca), Ligurien (Genua), Apulien (Molfetta und Bari), in Griechenland, Spanien, Portugal und Südfrankreich, u. zw. in der Provence (Aix) und im Departement Alpes maritimes (Nizza, Cannes), in sehr großem Maßstabe betrieben. Auch im nördlichen Afrika (Marokko, Algier, Tunis) und in Amerika, z. B. in Carolina und Californien ist die Olivenzucht bedeutend, und in Ostindien haben Veredlungsversuche an der wilden Olive gute Resultate ergeben. Der Ölgehalt der Oliven ist sehr schwankend; sie enthalten im Fruchtfleisch 20–70% Öl.

Zusammensetzung des Fruchtfleisches: 24,22% Wasser, 56,4% Rohfett, 6,8% Rohprotein, 9,9% Kohlehydrate und Rohfaser; der Steinschale: 4,2 Wasser, 5,8% Rohfett, 15,6% Rohprotein, 70,3% Kohlehydrate und Rohfaser; der Kerne: 10,2% Wasser, 12,3% Rohfett, 13,8% Rohprotein, 65,6% Kohlehydrate und Rohfaser.

Die Art der Ölgewinnung ist in vielen Gegenden noch primitiv, daher wenig ergiebig, das erhaltene Öl verschmutzt und ranzig. In modernen Betrieben werden die bei Beginn der Reife, u. zw. mit Vorliebe von kleinfrüchtigen Bäumen gepflückten (nicht abgeklopften) Oliven auf Horden getrocknet. Langes Lagern vor dem Pressen erhöht den Gehalt an freier Fettsäure und verschlechtert die Qualität. Eine Entkernung der Oliven wird selten durchgeführt. Die Zerkleinerung findet durch Kollergänge oder geriffelte Quetschwalzen statt. Der so gewonnene Olivenbrei wird in Preßbeutel aus Hanf oder Piassave gefüllt und in kleineren Betrieben in Spindelpressen, in größeren in den modernen offenen Pressen unter mäßigem Druck ohne Erwärmen gepreßt. Der Preßrückstand wird nochmals in Kollergängen gemahlen und stärker nachgepreßt, die 3. Pressung wird unter sehr starkem Drucke vorgenommen. Die Preßrückstände werden öfters einer Art Schlämmprozeß in sog. Pastenmühlen (Frullinos) unterworfen. Sie werden zu diesem Zwecke mit Wasser in Bassins in die schwereren ölarmen und in die leichteren ölhaltigen Bestandteile getrennt. Diese werden gesammelt und gepreßt. Häufiger ist jedoch die Extraktion der Rückstände (Sanza, Grignons, Bagassa, Orujos), die noch 16–18% Öl enthalten. Hierzu verwendet man fast ausschließlich Schwefelkohlenstoff; nur zögernd entschließen sich einige Fabriken zur Verwendung anderer Öllösungsmittel.

Das Öl läuft nicht klar von den Pressen ab, sondern mit Fruchtwasser gemengt. Um dieses zu entfernen, läßt man das Öl lagern oder zentrifugiert es. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Filtration, manchmal auch durch Neutralisation und daran anschließend durch überhitzten Dampf. Öle für technische Zwecke können auch mit Schwefelsäure gereinigt werden.

Die Güte des Olivenöls ist von vielen Umständen abhängig, so von der Varietät der Oliven, von den klimatischen Verhältnissen, von der Reife, der Art der Ernte, der Art der Aufbewahrung bis zur Verarbeitung, der Gewinnungsweise und Pflege. Das Öl vollkommen reifer Oliven ist wohl das beste; doch empfiehlt sich eher eine zu frühe als zu späte Ernte, weil das Öl überreifer und dadurch leicht Verletzungen ausgesetzter Oliven rasch schon in der Frucht verdirbt.

Die feinste Sorte ist das durch Eigendruck oder durch die erste ganz schwache Pressung ablaufende Jungfernöl. Nach der Herkunft gelten das Provencer- und das Aixeröl als vorzüglichste Speiseöle. Von den durch stärkeres oder wärmeres Pressen erhaltenen Ölen werden die besseren Qualitäten als Speiseöle, die schlechteren, Baum- oder Fabriköle, als Brennöle, in der Seifenfabrikation u. s. w. verwendet. Verschiedene aus den Preßrückständen gewonnene Öle werden Lavatöle, Nachmühlenöle, Höllenöle, Sottochiari u. s. w. genannt. Tournantöl ist ein aus vergorenen Oliven hergestelltes Öl, das viel freie Säure und Oxysäuren enthält und dadurch die Fähigkeit erhalten hat, beim Schütteln mit Sodalösung eine Emulsion zu geben, die sich selbst bei längerem Stehen nicht trennt. Es wird in der Kattundruckerei und -färberei (s. auch Textilöle) verwendet. Die durch Extraktion der Rückstände mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Öle führen den Namen Sulfuröle; dieser Name wird jedoch auch für andere minderwertige Olivenöle gebraucht.

Die Farbe der Olivenöle schwankt vom zarten Gelb bis zum Dunkelgrün (Chlorophyll); letzteres ist die Farbe vieler Sulfuröle.

Manche Olivenöle erstarren schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man scheidet aus ihnen, wenn sie als Tafelöl Verwendung finden sollen, die festen Bestandteile durch Abkühlen und Filtrieren ab.

Im Fleische der Oliven ist ein fettspaltendes, Olease genanntes Enzym vorhanden, das bei einer Temperatur über 35° die Gärung der Oliven hervorruft; es geht auch in das Olivenöl über. Näheres s. Speiseöle.

D^{15} 0,9128–0,9250; n_{15} 1,4698–1,4718; n_{20} 1,4670–1,4705; Ep –2 bis +10°; V. Z. 190 bis 196; J. Z. 79–88; Rh. Z. 76,5–79,4; dalmatinische und marokkanische Öle haben häufig eine hohe Jodzahl von 91 und darüber; *Schmelzp.* der Fettsäuren 26–29°; Ep der Fettsäuren 21–27°.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 66% Öl-, 6% Linol-, 28% feste Fettsäuren, hauptsächlich Palmitinsäure, geringe Mengen Stearin- und Arachinsäure, 0,5–1,6% unverseifbare Bestandteile.

Das Öl der Olivenkerne wird selten gewonnen. Das kaltgepreßte Öl ist gelb, das warmgepreßte grün. Das erstere besitzt milden, süßen Geschmack, dem das vom Fruchtfleisch herrührende Olivenaroma fehlt. Im übrigen unterscheidet es sich kaum vom Olivenöl.

Mandelöl, Oleum amygdalarum expressum, wird aus den Samen des Mandelbaumes, Prunus amygdalus var. dulcis und var. amara, den süßen und bitteren Mandeln (in den Mittelmeerländern, Syrien und Persien), gewonnen. Die süßen Mandeln enthalten bis 55%, die bitteren weniger Öl. Das Mandelöl wird meist nur im Kleinbetriebe und in Apotheken, u. zw. fast nur aus bitteren Mandeln gewonnen. Für die selten vorkommende fabrikmäßige Erzeugung wird die braune Samenhaut nicht entfernt. Bei der Verarbeitung darf die Temperatur von 30° nicht überschritten werden, damit das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin (Bd. I, 455) durch das Emulsin nicht zerstört wird, sonst würde einerseits Blausäure in das Öl kommen, andererseits würden sich bei der nachherigen Verarbeitung der Preßkuchen auf Bittermandelwasser und auf das ätherische Bittermandelöl (Benzaldehyd) Verluste ergeben.

D^{15} 0,9175–0,9190; n_{20} 1,4717 bis 1, 4728; Ep –15 bis –21° (!); V. Z. 189–195; J. Z. 93–102 Rh. Z. 81,7; Ep der Fettsäuren 9,5–11,8°; *Schmelzp.* der Fettsäuren 12–15°.

Zusammensetzung: Hauptsächlich Glyceride der Ölsäure und Linolsäure, von der etwa 6% darin enthalten sind. Daneben wenige feste Fettsäuren.

Das fette Bittermandelöl ist von dem Öl aus süßen Mandeln weder chemisch noch äußerlich verschieden. Beide sind blaßgelb, geruchlos, von mildem Geschmack.

Das Mandelöl wird in der Medizin, in der Kosmetik, als Speiseöl und zur Herstellung von Seifen verwendet. Die „Mandelseife" ist jedoch meist eine mit Benzaldehyd oder mit Nitrobenzol parfümierte, kaltgerührte Cocosseife.

Andere Rosaceenöle, das Pflaumenkernöl aus Prunus domestica und Pr. damascena, das Aprikosenkernöl aus Pr. armeniaca und das Pfirsichkernöl aus Amygdalus persica, sind äußerlich nicht, chemisch kaum vom Mandelöl zu unterscheiden und werden oft diesem beigemengt oder direkt als Mandelöl in den Verkehr gebracht.

Am ehesten eignet sich noch die Reaktion von BIEBER zur Erkennung dieser Öle: 5 Tl. Öl werden mit einer frisch hergestellten Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser-Mischung (1 : 1 : 1) geschüttelt. Mandelöl bleibt gelblichweiß, Pflaumen-, Pfirsich-, Aprikosenkernöl werden pfirsichblütenrot, dann dunkelorange.

Hierher gehören noch das Kirschkernöl von Pr. cerasus und das fette Kirschlorbeeröl von Pr. laurocerasus.

Erdnußöl wird aus den Erdnüssen (Erdmandeln, Erdeicheln, Erdpistazien, Burennüssen u. s. w.), den unter der Erde reifenden Früchten von Arachis hypogaea L., einer Leguminose, gewonnen. Erdnüsse liefert Afrika in großer Menge (Mozambique, Senegal, insbesondere Rufisque, Ägypten, Algier), ferner Indien (Madras, Koromandelküste), Japan, Südchina, die Vereinigten Staaten (Virginia, Georgia, Tennessee, Nordcarolina), Mexiko, Südamerika (Argentinien, Brasilien). Der Anbau in Südeuropa spielt noch keine besondere Rolle. Die Früchte enthalten 1–3 Samen mit einem Ölgehalt von 35–52%. Die holzige Hülse wird manchmal vor der Verfrachtung entfernt. Ist dies nicht der Fall, so müssen die Nüsse an der Verarbeitungsstelle nach der Vorreinigung durch kannelierte Walzen oder Walzen mit Messern enthülst werden, wobei ein Spalten des Kernes in die zwei natürlichen Hälften hervorgerufen und das Samenhäutchen abgelöst wird. Bei anderen Schälmaschinen passieren die ungeteilten Samen Gummiwalzen, wodurch das Häutchen sich löst und der Samen von selbst in zwei Teile zerfällt. Von dem aus diesen Apparaten kommenden Material werden die Häutchen durch Ventilatoren abgesaugt, worauf durch Schüttelsiebe die Hülsen von den Kernen getrennt werden. Die Kerne werden nun gemahlen und in geschlossenen Pressen zwei- oder dreimal gepreßt. Das Öl erster Pressung ist beinahe farblos und ein vorzügliches Speiseöl von mildem Geschmack, das zweiter Pressung gelblich, aber noch ein gutes Speiseöl, das dritter Pressung ist fettsäurereich und nur noch als Seifenöl verwendbar. Auch die aus geschält nach Europa kommenden Nüssen gewonnenen Öle werden nur in der Seifenfabrikation verarbeitet. Die weiße Marseillerseife wird fast ausschließlich aus Erdnußöl hergestellt.

Die Raffination der nicht direkt genießbaren Erdnußöle erfolgt wie bei anderen Ölen und Fetten. Sie ist oft durch einen größeren Gehalt an Pflanzenschleim erschwert. Bei längerem Lagern, insbesondere in der Kälte, setzen die Erdnußöle reichlich feste Teile ab (Erdnußmargarin), die sich manchmal wegen ihrer gelatinösen Beschaffenheit schwer abtrennen lassen.

D^{15} 0,916–0,921; n_{15} 1,4723–1,4731; n_{25} 1,4676–1,4707; V. Z. 189–197; J. Z. 86–99; Rh. Z. 63–72,4; Ep der Fettsäuren 22–23°.

Zusammensetzung der Erdnußölfettsäuren: 4,0% Palmitin-, 4,5% Stearin-, 4,2% „Roh"-arachinsäure (eine Mischung von gesättigten, hochmolekularen Fettsäuren von C_{20} bis C_{26}, davon 1,9% Lignocerinsäure), 79,9% Öl-, 7,4% Linolsäure. Unverseifbares 0,3–1%.

Charakteristisch für Erdnußöl ist der Gehalt an den hochmolekularen Fettsäuren. Ihre Abscheidung in Form der Bleisalze (Methode von RENARD, vielfach modifiziert) oder als in Alkohol schwerlösliche Kaliumsalze (HEIDUSCHKA und FELSER) dient zur Erkennung des Erdnußöles.

Die Preßkuchen sind wegen des Proteinreichtums ein beliebtes Futtermittel.

Haselnußöl von Corylus avellana L. findet in der Kosmetik und in der Pharmazie Verwendung.

Teesamenöl aus den Samen des echten Teestrauches, Camellia theifera Griff. und verwandter Arten, als chinesisches, japanisches Teesamenöl und als Assamöl bekannt. Obwohl die Kultur des Tees die Fruchtbildung verhindert, werden doch

von Zeit zu Zeit größere Samenmengen der Entölung zugeführt. Das Öl enthält angeblich Saponin, wodurch sein Genuß nicht unbedenklich wäre. Da aber Saponin unschwer entfernt werden kann, verleitet die Ähnlichkeit des Teesamenöls mit Olivenöl, es zu dessen Verfälschung zu verwenden. Es wird auch als Brenn- und als Seifenöl benutzt.

Pongamöl, Korungöl, Kagooöl aus den Bohnen von Pongamia glabra, einer Leguminose Ostindiens, welche bis 37% davon enthalten. Es wird zu Leucht- und Heizzwecken verwendet.

Ricinusöl (Castoröl, Palmachristiöl). Aus den Samen der Ricinusstaude, des gemeinen Wunderbaumes, Ricinus communis L., von dem es zahlreiche Varietäten gibt. Im Handel unterscheidet man folgende Typen von Ricinussaat: Levante-, Koromandel-, Bombay-, Cawnporesaat, italienische, amerikanische Saat. Die Samen enthalten 45—55% Öl. Sie werden auf besonderen Maschinen entschält und entweder durch 2—3malige Pressung oder durch Extraktion entölt. Infolge der Dickflüssigkeit des Öles muß die Saat, besonders bei der kalten Pressung, lange unter Druck gehalten werden. Kaltgepreßtes Öl wird medizinisch als Abführmittel verwendet, die physiologische Wirkung scheint durch die Anwesenheit ganz geringer Mengen von Ricin bedingt zu sein. Die übrigen Ricinusöle finden als Schmieröle Verwendung, wobei besonders in Betracht kommt, daß sie bei tiefer Temperatur nicht fest und bei erhöhter nicht übermäßig dünnflüssig werden, ferner zur Herstellung von Türkischrotöl und festen Appreturseifen, in der Lederindustrie, in der Seifenfabrikation für transparente Seifen, in der Kautschukindustrie für dunklen Faktis. Die Entsäuerung mit Alkalien ist wegen der Emulgierbarkeit des Ricinusöles mit Schwierigkeiten verbunden. (Über das fettspaltende Ferment des Ricinussamens s. Fermente und Fettsäuren.)

D^{15} 0,9591—0,9736; n_{15} 1,4795—1,4803; Ep — 18 bis —12°; V. Z. 176—186; J. Z. 80,8—86,1; A. Z. 148,3—150,5.

Zusammensetzung der Fettsäuren: Hauptbestandteil ist die Ricinolsäure, daneben etwa 3% Ölsäure, 2—3% einer ungesättigten Säure, wahrscheinlich Linolsäure, 0,5% Stearinsäure, 0,5% Dioxystearinsäure. Unverseifbares 0,3—0,4%.

Das Ricinolsäureglycerid gibt dem Öl eine Reihe charakteristischer Eigenschaften: hohes *spez. Gew.*, hohe Viscosität, hohe Acetylzahl, starke Rechtsdrehung im polarisierten Licht, Löslichkeit in Alkohol, dagegen Schwerlöslichkeit in Benzin und Mineralölen.

Curcasöl aus den Samen von Iatropha curcas (Purgiernuß). Es wird in großen Mengen von Portugal aus seinen Kolonien bezogen und als Schmieröl, in der Kerzen- und Seifenfabrikation und als Brennöl verwendet. In den Ursprungsländern ist es Medizinalöl, u. zw. äußerlich gegen Rheumatismus und Ausschläge, innerlich als Abführmittel.

Behenöl aus den Samen von Moringa oleifera (Ägypten, Arabien, Syrien, Ostindien, Jamaika) wurde früher in Europa als Uhrenöl, zur Enfleurage u. s. w. verwendet, wird aber jetzt nur in seiner Heimat als Speiseöl und als Heilmittel benutzt.

Acajouöl, westindisches Elefantenläuseöl aus den Kernen des westindischen Nierenbaumes, Anacardium occidentale (Ost- und Westindien). Es ist dem Mandelöl ähnlich und findet als Speiseöl Verwendung.

Carapaöl (Andirobaöl, Kundaöl) aus den Samen von Carapa guianensis, C. procera und C. moluccensis (Guyana, Brasilien, Westafrika, tropisches Asien). Die trockenen Samen enthalten bis 60% Öl, das von den Eingeborenen auf primitive Art gewonnen und als Arznei, zum Bestreichen des Körpers als Schutz gegen Insekten, zur Konservierung der Kähne und als Brennöl verwendet wird.

Cocosfett (Cocosöl, Cocosbutter) ist das Fett des Samens der Cocospalme, Cocos nucifera und Cocos butyracea L. Die Cocospalme bedarf des Seeklimas. Sie gedeiht an den Küstenstrichen zwischen den beiden Wendekreisen; die größten Bestände von Cocos nucifera finden sich auf Ceylon, in Ostindien, auf den Sundainseln, den Philippinen, Carolinen, Marianen und Laccadiven. Cocos butyracea wächst in Brasilien. Die Cocosnuß wird zuerst durch eigene Maschinen von der Faserschicht

befreit, dann wird die harte Steinschale samt dem Kern in drei Teile gespalten. Das Kernfleisch wird durch Sonnentrocknung, durch Räuchern mit direktem Feuer oder in modernen Kanaltrocknern getrocknet, wobei das Gewicht auf mehr als die Hälfte zurückgeht, und kommt mit einem Fettgehalt von 60–70% als Kopra in den Handel. (Zu 100 *kg* sind ungefähr 500 Nüsse erforderlich.) Diese wird in Rotations- und Schüttelsieben von erdigen Verunreinigungen, durch Elektromagnete von Eisenteilen befreit, dann zerkleinert und meist in automatischen und in Seiherpressen ein- oder zweimal bei gelinder und höherer Temperatur (70–80°) gepreßt. Die Öle sind je nach der Herkunft verschiedenwertig. Cochinöl (Malabar) gilt als die beste, Ceylonöl als Mittelqualität und Kopraöl (Singapora- und Straitsöle) als minderwertige Sorte.

Das Cocosfett hat gelbe bis weiße Farbe, einen eigentümlichen Geruch und Geschmack, der bei minderwertiger Ware kratzend, bei guter nuß- und butterähnlich ist. Der niedrige *Schmelzp.* und Ep, die hohe V. Z. und die niedrige J. Z. unterscheiden es, wie das verwandte Palmkernöl, von allen anderen bekannteren Fetten. Das Fett läßt sich durch Pressen nahe seiner Schmelztemperatur in einen weicheren Bestandteil, das Cocosolein, und einen härteren, das Cocosstearin, zerlegen. Letzteres wird in der Schokoladefabrikation als Ersatz von Kakaobutter verwendet.

Der hohe Gehalt an niedrigmolekularen Fettsäuren bringt es mit sich, daß sich Cocosfett durch *konz.* Laugen auch ohne Wärmezufuhr verseifen läßt (kalt gerührte Seifen). Dem Sudansatz der Kern- und Feinseifen setzt man es wegen des großen Schaumvermögens zu, das es den Seifen gibt. Da Natriumsalze die Cocosseife nicht leicht aussalzen, ist sie eine gute Seewasserseife. Die wichtigste Verwendung ist die als Speisefett. Der hierzu notwendige Veredlungsprozeß besteht in der Hauptsache in der Entfernung der freien Säuren und der Riech- und Geschmacksstoffe. Das raffinierte Cocosfett ist die Grundsubstanz bei der Herstellung von Pflanzenmargarine. Streichbar wird es infolge seiner krystallinischen Beschaffenheit erst nach besonderer mechanischer Bearbeitung (s. Speisefette und Speiseöle).

D^{15} 0,920–0,926; D^{40} 0,911–0,912; n_{40} 1,4488 bis 1,4497; n_{60} 1,4410; *Schmelzp.* 23–28°; Ep 14–25°; V. Z. 254–266; J. Z. 8–9,5; Rh. Z. 7–8,8; R. M. Z. 6,0 bis 9,0; P. Z. 15,5–20,5; *Schmelzp.* der Fettsäuren 24–27°; Ep der Fettsäuren 16–25°.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 9,5% Capryl-, 4,5 Caprin-, 57,5% Laurin-, 18,5% Myristin-, 7,5% Palmitin-, 3% Stearin-, 5% Öl-, 1% Linolsäure. Die Fettsäuren kommen durchwegs als gemischte Glyceride vor. Es wurden festgestellt: Caprylolauromyristin (etwa 85%), Myristodilaurin, Laurodimyristin, Palmitodimyristin, Stearodipalmitin.

Die Kuchen sind ein geschätztes Milchfutter. Sie regen die Tätigkeit der Milchdrüsen an und beeinflussen den Fettgehalt der Milch und die Qualität des Milchfettes günstig.

Palmöl (Palmfett, Palmbutter) stammt aus dem Fruchtfleisch der afrikanischen Ölpalme, Eläis guineensis Jacqu., und der amerikanischen oder schwarzkörnigen Ölpalme, Eläis malanococca Gaertn. Das von der amerikanischen Palme kommt für den europäischen Markt kaum in Betracht.

Die Gewinnung des Palmöls aus dem Fruchtfleisch der afrikanischen Ölpalme war bis in die jüngste Zeit meist den Eingeborenen überlassen, welche die Früchte zum Schaden des Öles auf den Bäumen überreif werden lassen, weil sie dann leichter aus den Fruchtbündeln ausgelöst werden können. Dann wird das Öl mit den Händen oder durch Schlagen mit Knüppeln aus den Früchten ausgepreßt oder mit Wasser ausgekocht. Andere werfen die Früchte auf Haufen oder in Gruben, wo sie infolge eines im Fruchtfleisch enthaltenen Ferments in Selbstgärung geraten. Eine Verschlechterung der Qualität und eine Spaltung des Fettes ist die Folge. Das Bestreben, Palmöl der Speisefettindustrie zuzuführen — hoher Gehalt an freier Fettsäure erschwert die Neutralisation oder macht sie unwirtschaftlich — hat zu einer sachgemäßen Behandlung der Palmfrüchte geführt.

Die oft bis zu 60 *kg* schweren Fruchtstände werden in kippbaren geschlossenen Kesseln sterilisiert. Die Früchte lassen sich dann in den Palmfruchtablösern (Abb. 93) durch ein schnell rotierendes Schlägerrad, ohne verletzt zu werden, leicht ablösen. Die abgelösten Früchte werden in hohen, an den Seiten und am Boden mit Dampf geheizten und mit einem Rührwerk ausgerüsteten Kochern so lange behandelt, bis sich die Faserschicht von den Nüssen gelöst hat und die Ölzellen geöffnet sind. Dann werden sie gepreßt. Das ausgepreßte, aus Nüssen und Fasern bestehende Gemisch wird durch Schältrommeln getrennt.

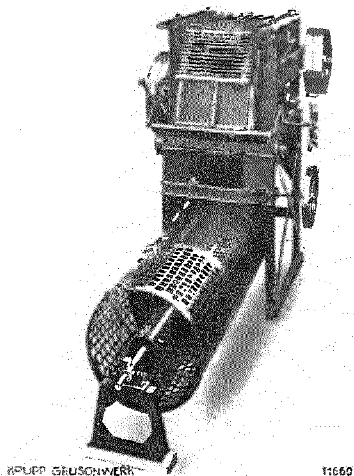


Abb. 93. Ölpalmfruchtablöser der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Während das nach der Eingeborenenmethode gewonnene Palmöl bis 90% freier Fettsäure hat, kommen die besseren Sorten (Lagosöl) mit etwa 10% freier Fettsäure auf den europäischen Markt; es soll aber bereits möglich sein, den Fettsäuregehalt auf 2% herunterzudrücken.

Die Farbe des Palmöls ist orangegelb bis braunrot; der Geruch erinnert an den von Veilchen. Das Bleichen des Palmöls erfolgt durch Einblasen von Luft während des Erhitzens, durch Bleicherde oder auf chemischem Wege durch Oxydationsmittel. Auch der Luft und dem Licht ausgesetzt, verliert das Palmöl seine Farbe, was aber technisch nicht in Betracht kommt.

D^{15} 0,921–0,947; D^{50} 0,8930; n_{40} 1,4510; *Schmelzp.* 32–43°; Ep 31–41°; V. Z. 196,4–206,7; J. Z. 34–61, gewöhnlich um 50; Rh. Z. 46,0; *Schmelzp.* der Fettsäuren 47–50°; Ep der Fettsäuren 36–49°, gewöhnlich 44–45°.

Zusammensetzung: Die Gesamtfettsäuren bestehen zu ungefähr einem Drittel bis etwa über die Hälfte aus Ölsäure, der Rest ist Palmitinsäure mit ganz geringen Mengen (etwa 1%) Stearinsäure, festen Fettsäuren von höherem Molekulargewicht und Linolsäure.

Palmöl ist ein wichtiges Rohprodukt für die Kerzen- und Seifenfabrikation. Für die Eingeborenen Afrikas ein wichtiges Nahrungsmittel, ist es nach Entsäuerung und Raffination auch schon in Europa mit Erfolg als Speisefett verwendet worden. Die Heranziehung als Betriebsstoff für Verbrennungsmotoren ist im Ursprungsland erfolgreich durchgeführt worden.

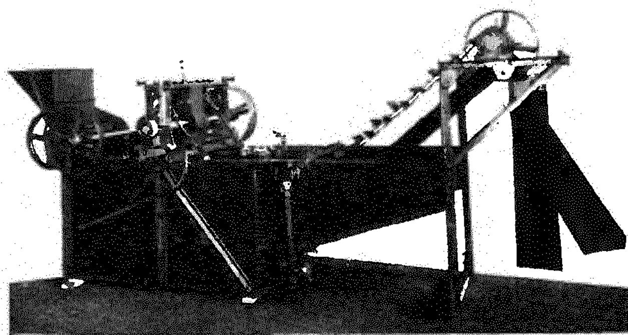


Abb. 94. Palmkernscheider der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Palmkernöl aus den Palmkernen, welche bei der Verarbeitung der Früchte der Ölpalme, Eläis guineensis (Afrika, Ceylon, Java) und Eläis melanococca (Amerika), auf Palmöl anfallen. Der Ölgehalt der Kerne beträgt 42–53%. Die Entfernung der Schale erfolgt im Ursprungslande durch Zerschlagen mittels eines Steines oder durch Maschinenarbeit. Die Entkernungsmaschine (FR. HAAKE; FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G.) arbeitet in der Art, daß die Samen durch Zentrifugalkraft gegen harte Flächen geschleudert werden, wodurch die Schalen zerbrechen. Unter diesen Palmnußknackern angeordnete Schüttel- und Zylindersiebe entfernen den Schalenstaub und einen Teil der Schalen. Die Kerne und der Rest der Schalen

fallen in ein Gefäß mit einer Salzlösung von 20° *Bé* (Abb. 94). Die Schalen sinken zu Boden, die Kerne schwimmen und werden herausgenommen und getrocknet. Die Ölfabriken erhalten also die schalenfreien Kerne, zerkleinern diese nach einer Vorreinigung, worauf entweder Pressung auf Seiherpressen oder Extraktion folgt. Das Palmkernöl gleicht dem Cocosfett, ist jedoch etwas härter und hat im rohen Zustande einen etwas größeren Gehalt an freier Fettsäure. Entsprechend dieser Ähnlichkeit ist auch die Verwendung die gleiche.

D^{15} 0,9175–0,955; D^{40} 0,9119; n_{40} 1,4503–1,4512; n_{60} 1,4430–1,4438; Ep 20–24°; V. Z. 245 bis 255; J. Z. 10–20; Rh. Z. 13; R. M. Z. 5–7; P. Z. 8,5–11; *Schmelzp.* der Fettsäuren 25–28°; Ep der Fettsäuren 20–25°.

Zusammensetzung der Palmkernölfettsäuren: 0,55% Capron-, 2,5% Capryl-, 5% Caprin-, 52% Laurin-, 23,3% Myristin-, 16,7% Ölsäure. Palmitin- und Stearinsäure, besonders letztere, scheinen nicht regelmäßig vorhanden zu sein. Es wurden folgende gemischte Glyceride aus Palmkernöl isoliert: Caprylomyristoolein, Dilauromyristin, Laurodimyristin, *Dimyristopalmitin*, *Myristodipalmitin*.

Die Fette aus dem Fruchtfleisch anderer Palmen sind dem beschriebenen Palmöl, die aus den Kernen dem Cocos- und Palmkernöl ähnlich. Manche werden industriell gewonnen und verwertet. Dies gilt besonders von dem Cohunekernöl.

Cohuneöl. Aus den Kernen der Cohune-, Manika-, Corozopalme, Attalea cohune Mart. (Honduras, Guatemala, Mexiko). Fettgehalt 65–72%.

$D\,^{100}_{15}$ 0,868–0,871; n_{40} 1,4490–1,4497; Ep 15–16°; *Schmelzp.* 18–24°; V. Z. 252,4–256,5; J. Z. 11–16.

Babassukernöl, Coquitonußöl, Piassaveöl. Aus den Kernen der Babassupalme, Attalea funifera oder Orbygnia martiana (Südamerika).

$D\,^{100}_{15}$ 0,868; n_{40} 1,4488–1,4503; Ep 21,8–25°; *Schmelzp.* 22–26°; V. Z. 246,9–253; J. Z. 14–18,8; Rh. Z. 15.

Maripafett aus den Kernen von Attalea maripa, Attalea excelsa und Attalea spectabilis.

Aouaraöl aus dem Fruchtfleisch und Aouarakernöl aus den Kernen der Aouarapalme, gemeinen Sternnuß, Astrocaryum vulgare Mart. (Brasilien, Guyana).

Mocayaöl aus den Kernen von Acrocomia sclerocarpa Mart. (Westindien, Süd- und Zentralamerika).

Muritifett aus den Kernen der Muriti-, Cayol-, Wein- oder Moritzpalme, Acrocomia vinifera Oerst. (Südamerika).

Lorbeerfett wird aus den an der Luft getrockneten Beeren von Laurus nobilis L. durch Auspressen oder durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Das Fett ist salbenartig, hat grüne Farbe, bitteren Geschmack und eigentümlichen aromatischen Geruch, wird zur Seifenherstellung, insbesondere für eine medizinische Lorbeerseife, in der Pharmazie, zur Bereitung von Fliegenpapier und als Gewürz, dagegen nicht als Speisefett verwendet.

Tangkallakfett aus den getrockneten Samen von Lepidadenia Wightiana Nees (Hinterindien, Java).

Avocatofett, aus dem Fruchtfleisch der Avocato- oder Alligatorbirne, Persea gratissima Gaertn. (in fast allen tropischen Ländern), ist dem Palmöl ähnlich und findet als Speisefett und in der Seifenfabrikation Verwendung.

Muskatbutter wird aus den Muskatnüssen, den Samen von Myristica officinalis Linn., durch Extraktion oder durch Pressen gewonnen. Sie hat Talgkonsistenz, weißliche, gelblichbraune bis rötliche Farbe und besitzt den starken Geruch und Geschmack der Nüsse. Sie besteht zu etwa 3/4 aus Trimyristin, enthält 8–10% eines ätherischen Öles (darin unter anderen Pinen, Dipenten) und findet in der Pharmazie und der Parfümerie Verwendung.

Ukuhubafett, aus den Früchten des Becuiba-Muskatbaumes, Myristica becuhyba Humb., besteht gleichfalls zum größeren Teil aus Trimyristin; der Rest ist Olein. Ähnlich ist das Otobafett von M. otoba, der Virolatalg von Virola sebifera.

Dikabutter aus den Samen des Mangobaumes, Irvingia gabonensis und I. Barteri (Westafrika). Sie ist weiß bis gelb, von charakteristischem Geruch und

Geschmack und besteht fast ganz aus den Glyceriden der Laurin- und Myristinsäure. Sie findet zur Herstellung von Seifen und Kerzen, aber auch als Speisefett und als Kakaobutterersatz Verwendung.

Ähnlich ist das sog. Cay-Cay-Wachs aus den Kernen des indochinesischen Wachsbaumes, Irvingia harmandiana.

Kakaobutter ist das Fett der Kakaobohnen, der Samen des Kakao- oder Schokoladenbaumes, Theobroma cacao L. (Zentral- und Südamerika, Guyana, Java, Ceylon, Celebes und Westafrika). Die Kakaobohnen kommen entweder einfach getrocknet als Sonnenkakao oder ungerotteter Kakao oder nach einer Selbstgärung als gerotteter Kakao in den Handel. Ihr Fettgehalt liegt zwischen 51 und 57%. In den Schokoladefabriken werden sie gereinigt, geröstet und maschinell entschält, hierauf unter Zusatz von Alkalicarbonaten aufgeschlossen, zerrieben, mit Wasser angefeuchtet und bei 70—80° gepreßt (vgl. Kakao). Der entölte Kakao, bekanntlich das Hauptprodukt dieses Vorganges, enthält noch immer einige Prozent Fett. Aus den Abfällen der Kakaobohnenentölung, insbesondere den Kakaobohnenschalen, wird durch Extraktion ein Fett gewonnen, das nach Entsäuerung und Desodorisierung den gleichen Zwecken wie die Kakaobutter zugeführt wird. Die extrahierte Kakaobutter gilt gegenüber der gepreßten Butter als minderwertig.

Die Kakaobutter ist gelblichweiß, hat die Konsistenz von Talg und den bekannten angenehmen Geruch und Geschmack der Schokolade. Die Schokoladeindustrie ist ihr Hauptverwendungsgebiet. Infolge des nahe der menschlichen Körpertemperatur liegenden Schmelzpunktes wird die Kakaobutter pharmazeutisch verwendet. Wegen ihres hohen Preises wird sie vielfach durch andere Fette verfälscht. BJÖRKLUNDS Ätherprobe, HAGERS Anilinprobe u. s. w. geben, wenn auch unvollkommen, Aufschluß über verfälschende Zusätze (Partielle Jodzahl, KAUFMANN, *Ztschr. angew. Chem.* 42, 1154 [1929] und andere neuere Untersuchungsmethoden s. Speisefette und Speiseöle).

D^{15} 0,945—0,976; n_{40} 1,4565—1,4578; n_{60} 1,4489—1,4496; *Schmelzp.* 30—36,5°; Ep 20—27°; V. Z. 192—203; J. Z. 28—42; Rh. Z. 32—35. Die Rh. Z. ist um 2—4 Einheiten kleiner als die J. Z. (H. P. KAUFMANN, *Ztschr. angew. Chem.* 42, 402 [1929]). Ep der Fettsäuren 45—51°.

Zusammensetzung: 24,9% Oleodistearin, 54,7% Palmitodiolein, 20,3% Oleopalmitostearin, geringe Mengen Palmitodistearin und Tristearin, ferner geringe Mengen von Glyceriden der Arachinsäure und Linolsäure. Ölsäure 34—38%, Linolsäure 2—5%.

Stillingiatalg (weißer chinesischer Pflanzentalg). Die Samen des chinesischen Talgbaumes, Stillingia sebifera, einer in China in den zu beiden Seiten des Jangtsekiangs gelegenen Provinzen und in Südjapan heimischen Euphorbiacee, sind kleinen Kaffeebohnen ähnlich und enthalten in ihrem Kern das Stillingiaöl (s. S. 228). Die holzige Schale ist von einem talghaltigen Gewebe bedeckt. Durch Auskochen der unverletzten Samen erhält man ein weißes Fett, das infolge seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften als solches oder als Zusatz ein gutes Speisefett geben könnte. Es wird auch im Ursprungslande in geringem Maßstabe in diesem Sinne verwendet. In den Handel kommt jedoch stets ein Produkt, das etwa 10% des Stillingiaöles enthält, sei es, daß dieses durch Zerkleinerung der Samen vor dem Ausschmelzen oder Pressen hineingekommen ist, sei es, daß es absichtlich zugesetzt wurde. Dieses Handelsprodukt heißt weißer chinesischer Pflanzentalg und ist ein schmutzigweißes, in der Konsistenz der Kakaobutter ähnliches Fett.

D^{15} 0,9052; Ep. 27—35°; *Schmelzp.* 37—47°; V. Z. 198—206; J. Z. 27—31,5; Ep der Fettsäuren 40—54°. Handelsprodukt: D^{15} 0,9182—0,9242; n_{60} 1,4481—1,4528; *Schmelzp.* 33—46°; Ep 26—35°; V. Z. 196—210; J. Z. meist um 40; Ep. der Fettsäuren 41—56°.

Zusammensetzung: Der Stillingiatalg enthält hauptsächlich Palmitin- und Ölsäure, daneben auch Stearinsäure, meist in Form gemischter Glyceride. Von solchen ist in ansehnlicher Menge Dipalmitoolein und etwas Oleodistearin nachgewiesen, überdies Tristearin, jedoch kein Triolein.

Der chinesische Pflanzentalg wird als Seifenrohmaterial verwendet; doch ist er als solches wegen des Gehaltes an Stillingiaöl und dadurch an Linolen- und Linolsäure nicht sehr geschätzt.

Borneotalg (Tangkawangfett). Die Samen einiger Dipterocarpaceen Indochinas und Holländisch-Ostindiens, hauptsächlich aber Borneos (Shorea stenoptera,

Sh. aptera, Hopea aspera, Isoptera borneensis u. s. w.) und einiger Sapotaceen (Diploknema sebifera, Shorea siamensis) enthalten 40—50% eines festen Fettes von gelblichweißer, gelbgrüner oder grüner Farbe, mildem Geruch und Geschmack, das unter dem Sammelnamen Borneotalg in den Handel kommt. Man unterscheidet hauptsächlich 3 Sorten: Pontianak-, Sarawak- und Siakborneotalg. Der erstgenannte ist der härteste und wertvollste.

Die Gewinnung erfolgt durch die Eingeborenen auf primitive Weise durch Pressen des aus den harten Schalen gelösten und dann erwärmten Samens. Manchmal kommen die Borneonüsse, fälschlich auch Illipenüsse genannt, auch nach Europa und werden hier gepreßt oder extrahiert.

D^{15} 0,892—0,963; D^{100}_{15} 0,8516—0,8597; n_{40} 1,456—1,457; Ep 22—27°; *Schmelzp.* 28—43°; V. Z. 190,2—196; J. Z. 29,2—32,2; Ep der Fettsäuren 48,5—56°.

Zusammensetzung: Die Fettsäuren bestehen in wechselnder Menge hauptsächlich aus Stearin- und Ölsäure, daneben auch Palmitinsäure. Folgende Glyceride sind nachgewiesen: Tristearin, Tripalmitin, Distearoolein, Dipalmitoolein.

Borneotalg wird von den Eingeborenen als Speisefett verwendet und ist außerdem Rohmaterial für die Kerzen- und Seifenherstellung.

Japantalg (Japanwachs, Sumachwachs). Die Sumachbäume (Rhus succedanea L., Rh. vernicifera De C., Rh. sylvestris Sieb. et Zucc. u. a. in China und Japan) enthalten im Fruchtfleisch ihrer Beeren 40—65% (auf die ganzen Beeren berechnet 22—26%) Talg.

Zur Gewinnung werden die Beeren einige Stunden der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt und dann in Holzkeilpressen ausgepreßt. Auch das Auskochen mit Wasser wird angewendet. Die Preßrückstände werden oft nochmals gepreßt, wobei anscheinend Öl aus den Kernen in den Talg gelangt und dessen Qualität verschlechtert. Das rohe Fett wird durch Baumwollsäcke filtriert und dann in dünnen Scheiben einer Luft- und Sonnenbleiche unter wiederholtem Umschmelzen und Besprengen mit Wasser unterzogen. Es ist von wachsartigem Aussehen, daher die übliche Bezeichnung als Japanwachs, von muscheligem, etwas glänzendem Bruch, anfangs von grüner Farbe, nach der Bleichung lichtgelb bis weiß. Der Geruch ist charakteristisch und angenehm, die Schnittfläche glänzend. Er kommt in Tafeln in den Handel, die häufig mit einer weißen Schicht mikroskopisch kleiner Fettsäurekryställchen überzogen sind.

In Japan wird Japantalg viel zur Kerzenfabrikation und zum Polieren von Holzwaren verwendet, in Europa als Zusatz zu Zündhölzchenmasse, für Polierzwecke, Bohnermasse u. ä. Man setzt ihn auch dem Bienenwachs zur Kerzenerzeugung zu, weil dieses sich dann leichter ziehen läßt.

D^{15} 0,963—1,006 (in kaltem Zustande also schwerer als Wasser!); D^{60} 0,9018; D^{100}_{15} 0,873 bis 0,876; *Schmelzp.* 50—54,5°; Ep 45,5—50,8°; V. Z. 207-238; J. Z. 4—15; Unverseifbares 0,7—16%; *Schmelzp.* der Fettsäuren 56—62°; Ep der Fettsäuren 53—59,4°.

Zusammensetzung: Japantalg besteht hauptsächlich aus den Glyceriden der Palmitinsäure und der zweibasischen Japansäure, vermutlich in Form gemischter Glyceride. Ferner sind noch niedere Homologe der Japansäure, vermutlich eine hochschmelzende Säure und Spuren von Stearin- und Ölsäure vorhanden.

Makassaröl. Aus den Samen des Khusumbaumes, Schleichera trijuga Willd., dessen Kerne bis 70% Fett enthalten. Das Fett wird durch Auspressen oder Auskochen gewonnen, hat Butterkonsistenz, enthält kleine Mengen Blausäure.

D^{15} 0,924—0,942; n_{20} 1,4676; *Schmelzp.* 21—31°; V. Z. 214—230; J. Z. 48—69.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 70% Öl-, 5% Palmitin-, 25% Arachinsäure.

Mafuratalg aus den geschälten oder ungeschälten Samen des Mafurabaumes, Trichilia emetica Vahl. Das Produkt aus den Schalen ist ein Öl, das aus den Kernen ein Fett. Man erhält daher aus den ungeschälten Samen ein Gemisch. Es ist im Geruch und im Aussehen der Kakaobutter etwas ähnlich, wird zur Seifenfabrikation, als Kerzenmaterial und, mit Sesamöl gemischt, gegen Hautkrankheiten verwendet.

Kokumbutter, Goabutter, aus den Samen der indischen Mangostane, Garcinia indica Choisy, einer Guttifere (Ostindien), besteht hauptsächlich aus Oleodistearin.

Sie wird aus den Samen, in denen etwa 25% davon enthalten sind, mit Wasser ausgekocht, kommt in eigroßen, schmutzigweißen oder gelblichen Stücken in den Handel und wird in der Seifenfabrikation und zur Herstellung von Suppositorien gleich der Kakaobutter verwendet.

Ihr ähnlich ist das Mkanyfett aus den Samen des Talgbaumes, Stearodendron Stuhlmannii Engl. (Ostafrika), die Kanyabutter aus den Samen des westafrikanischen Butterbaumes, Pentadesma butyraceum, die auch als Speisefett verwendet wird, und die Gambogebutter, auch Murga- oder Gurgifett, von Garcinia morella Desrouss. (Ostindien).

Malabartalg, Pineytalg. Aus den Butterbohnen, den Samen des Kopal- oder Talgbaumes Vateria indica L. Ein grünliches Fett, das in seiner Heimat als Speisefett, sonst in der Seifen- und Kerzenfabrikation verwendet wird.

D^{15} 0,915–0,916; n_{40} 1,4575. *Schmelzp.* 36,5–37,5°; V. Z. 188,7–191,9; J. Z. 30,5–44,8; Unverseifbares etwa 5%.

Sheabutter, Schibutter, Galambutter, Karitebutter, Bambukbutter. Aus den Samen der Sapotacee Bassia Parkii (Afrika). Die Nüsse werden in Haufen der Gärung überlassen, dann schwach geröstet, von den Schalen befreit, zerkleinert und mit Wasser ausgekocht. Die Kerne enthalten 64–72% Fett. Es ist ein butterartiges, grauweißes, zähes, klebriges Fett von aromatischem Geruch und besteht zum größten Teil aus den Glyceriden der Öl- und der Palmitinsäure, neben einigen Prozenten der Laurinsäure und 4–10% eines wachsartigen, stark rechtsdrehenden Unverseifbaren. Die Schibutter wird in Afrika als Speisefett und als Heilmittel verwendet und ist, soweit das Unverseifbare nicht stört, ein gutes Kerzen- und Seifenmaterial.

D^{15} 0,9175–0,9177; *Schmelzp.* 23–32°; V. Z. 186–196; J. Z. 49–70.

Illipetalg. Mahuabutter. Aus den Samen von Bassia latifolia (Zentralindien). Das Fett ist schmalzartig, in frischem Zustande gelb, bleicht an der Luft rasch aus. Es wird in der Kerzen- und Seifenfabrikation, nach Raffination auch als Speisefett verwendet.

D^{15} 0,917–0,9175; D^{100}_{15} 0,861–0,870; n_{40} 1,4580 -1,4610; *Schmelzp.* 23–31°; V. Z. 187,4–200; J. Z. 50,4–67,9.

Mowrahbutter aus Bassia longifolia ist dem Illipetalg ähnlich, ebenso die Phulwarabutter, Fulwabutter, Gheabutter aus Bassia butyracea.

Myricawachs, Myrtenwachs, in chemischem Sinne ein Fett, wird durch Auskochen der Beeren verschiedener Myricaarten Amerikas (Myrica cerifera, M. carolinensis u. s. w.) gewonnen. Es besteht hauptsächlich aus Palmitin, neben wenig Laurin und Myristin, ist weicher als Carnauba- und härter als Bienenwachs. Mit anderen Fetten und Ölen gemischt, ist es ein gutes Kerzen- und Seifenmaterial.

Chaulmoograöl. Aus den Samen von Hydnocarpus Kurzii Wrbg. (Indien). Frisches Öl ist butterartig, geruchlos, fast ohne Geschmack, von gelblicher Farbe. Es wird als Heilmittel gegen Lepra und andere Hautkrankheiten gebraucht. Auch gegen Tuberkulose soll es wirksam sein. Die therapeutische Wirkung des Öles liegt in dem Gehalt an Chaulmoogra- und Hydnocarpussäure (s. S. 182 und Antileprol, Bd. **I**, 518).

D^{25} 0,951–0,952; n_{30} 1,4751–1,4771; $[\alpha]^{D}_{15}$ +50,6° bis +56°; V. Z. 198,9–215; J. Z. 90,4–104,4.

Dem Chaulmoograöl ähnlich sind das Tamanafett von Hydnocarpus Wightiana Blume, das Lukrabofett von H. anthelmintica, das Marottifett von H. venenata u. a. m.

Tulucunaöl, Carapaöl, Carapafett, Andirobaöl u. s. w., stammt von einer Reihe Carapaarten, C. guianensis, C. moluccensis, welche ein flüssiges Produkt, und C. procera u. a., die ein festes Produkt liefern (trop. Asien und trop. Amerika). Sowohl Öl wie Fett bestehen aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, jedoch in verschiedenen Verhältnissen. Die Gewinnung erfolgt durch die Eingeborenen auf primitive Art. Sie verwenden es als Brennöl, als Arznei, zum Bestreichen des Körpers zum Schutze gegen Insekten und als Konservierungsmittel von Kähnen.

2. *Tierische Öle und Fette.*

Öle der Landtiere.

Klauenöl. Rinderfußöl, Ochsenklauenöl, wird aus den in den Klauen steckenden Knochen und den Schienbeinknochen durch Auskochen, seltener durch Ausschmelzen in der Sonnenwärme, gewonnen. Das Öl aus den Schienbeinknochen hat einen höheren Erstarrungspunkt als das eigentliche Klauenöl und wird manchmal getrennt von diesem gewonnen und auf Knochenöl (s. d.) verarbeitet.

Das Rinderklauenöl ist ein hellgelbes, geruchloses Öl von angenehmem Geschmack. Die Fettsäuren bestehen zu 80% aus Öl-, zu 20% aus Palmitin- und Stearinsäure. Zur Erzielung eines niedrigen Erstarrungspunktes, also eines kältebeständigen Öles, läßt man bei niederer Temperatur das „Stearin" ausfrieren. Das Rinderklauenöl wird zum Einfetten von Leder und zu Schmierzwecken, besonders zum Schmieren feiner Maschinenteile, verwendet. Es kommt oft gemischt mit den Klauenölen von Schafen, Pferden und Schweinen im Handel vor.

Knochenöl ist der flüssige Anteil des Knochenfettes. Es wird aus dem filtrierten, entsäuerten und möglichst entfärbten Knochenfett durch Abkühlen und Abpressen gewonnen und als feinstes Schmiermaterial, zum Verbessern von Mineralschmierölen und bei der Lederverarbeitung verwendet.

Eieröl wird bei der Albuminfabrikation, auch bei der Herstellung von Eierkognak als Nebenprodukt gewonnen. Es wird in der Pharmazie, in der Kosmetik und in der Sämischgerberei verwendet.

Chrysalidenöl. Nach Entfernung der Cocons wird aus den Puppen des Seidenspinners, Bombyx Mori, Öl gewonnen (Japan und Südeuropa). Die Puppen werden getrocknet, gemahlen, gedämpft und hernach ausgepreßt. Die Gewinnung kann auch durch Extraktion erfolgen. Ausbeute etwa 27%. Das Öl enthält viel ungesättigte Säuren und kann in der Seifenfabrikation Verwendung finden.

D^{15} 0,915–0,964; n_{20} 1,4757; V. Z. 185–195; J. Z. 110–139; Rh. Z. 88.

Öle der Seetiere.

Tran ist der allgemein gebräuchliche Ausdruck für Öle der Seetiere; doch unterscheidet man drei große Gruppen, die Fischtrane (Fischöle, Fischkörperöle), die Fischlebertrane und die Seesäugetiertrane, die eigentlichen Trane. Die Gruppe der flüssigen animalischen Wachse (Döglingtran und Walratöl), welche die Fettsäuren mit einem einwertigen höheren Alkohol statt mit Glycerin verestert enthalten, sind im Kapitel Wachs beschrieben. Im übrigen unterscheiden sich aber die Trane als Fettsäureglyceride von anderen Fetten und Ölen im wesentlichen nur durch den Gehalt an Fettsäuren mit mehr als 3 Doppelbindungen. Die Oxydations- und Zersetzungsprodukte dieser Säuren sind die Ursache des charakteristischen Trangeruches. Eine Ausnahme bilden einige Haifischleberöle, die zum großen Teil aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Manche Seetieröle scheiden beim Abkühlen viel feste Bestandteile, die Glyceride gesättigter Fettsäuren, ab.

In der Gewinnung der Trane hat sich in den letzten Dezennien ein vollständiger Umschwung vollzogen. Während früher die Fischerboote wochenlang auf dem Meere waren und verfaulte Fische nach Hause brachten, die natürlich sehr minderwertiges Öl abgaben, liefern jetzt die Fischdampfer ihre Ladung, soweit es die Umstände gestatten, noch am Tage des Fanges in die Tranfabriken ab. Auch sind sie oft, besonders die „Walfischfänger", mit der maschinellen Einrichtung zur Trangewinnung versehen, also fahrende Tranfabriken. Infolge der schnelleren Verarbeitung der Fische sind die Trane jetzt heller, reiner und leichter raffinierbar als früher. Über Bleichung des Tranes mit Bleicherde s. auch *D. R. P.* 406068. Die Absonderung des Öles aus dem Zellgewebe geschieht, wie auf S. 208 u. ff geschildert wurde, durch die 3 Methoden des Auskochens, Pressens oder Extrahierens. Die

Rückstände dienen als Futter- und Düngemittel. Die Trane bilden ein wichtiges Rohmaterial der Fetthärtung, durch die sie in geruchlose, für Seifen- und Kerzenfabrikation, ja sogar für die Speisefettherstellung geeignete Fette umgewandelt werden (s. Fette, gehärtete).

Menhadentran, auch amerikanisches Fischöl genannt, wird an der atlantischen Küste Amerikas aus dem Fleische von Alosa Menhaden durch Auskochen und nachheriges Pressen der ganzen Fische gewonnen. Im Frühjahr und Herbst werden von diesem Fische, der etwas größer als der Hering ist, etwa 400 Millionen *kg* gefangen und verarbeitet. Das Öl wird entweder roh (prime crude oil) oder entstearinisiert verkauft (brown strained, light strained oil).

D^{15} 0,9284–0,9359; n_{20} 1,4778; V. Z. 189–193; J. Z. 152–185.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 22,7% Palmitin-, 9,2% Myristin-, 1,8% Stearinsäure, 24,9% ungesättigte Fettsäuren mit 18, 22,2% mit 20 und 20,2% mit 22 Kohlenstoffatomen. Unverseifbares 0,6–2%.

Der Menhadentran wird in der Lederindustrie, in der Seifenfabrikation, Jutespinnerei, dunklere Sorten zum Tempern von Stahl und als Schmieröl verwendet. Auch als gehärtetes Öl findet dieser Tran Anwendung. Die Rückstände werden getrocknet als Fischguano verkauft.

Sardinenöl (Sardinentran, Japantran, japanisches Fischöl) wird in Europa gelegentlich der Fabrikation der Sardinenkonserven durch Auspressen der Köpfe von Clupea sardinus L., in Japan durch Auskochen des Fleisches von Clupanodon melanostica T. u. S. erhalten. Als Japantran kommt häufig eine Mischung von Sardinentran mit Ölen aus anderen Fischen auf den Markt. Waren die zur Ölgewinnung verwendeten Fische frisch, so ist das Öl hell und leicht raffinierbar. Da aber die Verarbeitung in Japan häufig noch auf eine sehr primitive Art erfolgt, ist der Japantran oft dunkel und übelriechend.

D^{15} 0,916–0,9347; n_{20} 1,4791 bis 1,4808; V. Z. 190–196; J. Z. 156–193; Rh. Z. 90,3.

Zusammensetzung der Fettsäuren: Über 20% Clupanodonsäure und als Hauptbestandteil die Säure $C_{20}H_{30}O_2$, geringe Mengen einer Säure $C_{18}H_{28}O_2$. Die festen Fettsäuren sind ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure, in welchem erstere überwiegt. Auch Isocetinsäure soll in Form des Oleostearoisocetinglycerids vorhanden sein. Unverseifbares 0,5–2,0%.

Sardinenöl wird in der Leder- und in der Seifenfabrikation, auch als Brennöl und als Zusatz zu Leinöl in der Firnisfabrikation verwendet.

Unter der Bezeichnung Japantran kommt auch das Heringsöl von Clupea harengus in den Handel.

Sprottenöl aus dem Fleisch der Sprotte oder russischen Sardine, Clupea sprottus Cuv., durch Auskochen oder Pressen.

Eulachonöl aus dem Fleisch der äußerst fettreichen Kerzenfische, Eulachon, Thaleichthys pacificus (Nordamerika, Alaska).

Lachsöl wird in Britisch-Kolumbien und Canada aus dem Fleische des Lachses, Salmo salar, in großen Mengen gewonnen und in der Leder- und Seifenindustrie verwendet.

Dorschleberöl, Dorschlebertran, auch gemeinhin Lebertran genannt, wird aus den Lebern des Stockfisches oder Kabljau, Gadus Morrhua L., und des Dorsches, Gadus callarias, gewonnen, welch letzterer nach neueren Ansichten eine Jugendform des Kabljau ist. Der Fang dieser Fische wird hauptsächlich in den norwegischen Meeren, aber auch an den Küsten Frankreichs, Englands und Neufundlands im großen betrieben. Der Ölgehalt der Lebern übersteigt in manchen Jahren 60%, die natürlich nicht vollständig gewonnen werden. Das alte Gewinnungsverfahren, die Lebern in offenen Fässern sich selbst zu überlassen, wobei durch die Zersetzung und den eigenen Druck der Lebern das Öl austritt, wird wohl kaum mehr ausgeführt. Es ist begreiflich, daß dieser „natürliche Medizinalebertran“ an Farbe, Geruch und Geschmack zu wünschen übrig ließ. Man stellt heute fast ausschließlich Dampf-Medizinallebertran her. Die Lebern werden möglichst bald nach dem Fange zur Verarbeitung gebracht und entweder in

Wasserbädern erhitzt (Wasserschmelze) oder mit direktem oder indirektem Dampf ausgeschmolzen (Dampfschmelze). Durch Abkühlen unter 0° und Filtrieren wird das „Stearin" entfernt. Nach der Farbe unterscheidet man helles, hellbraunblankes und braunblankes Leberöl. Der Geruch ist schwach eigentümlich bis widerlich tranig, ebenso der Geschmack. Die Öle sind immer ziemlich dickflüssig.

D^{15} 0,9217–0,9210; n_{15} 1,4783–1,4852; Ep 0–10°; V. Z. 182–188; J. Z. 150–175; Rh. Z. 101,0; Ep der Fettsäuren 13–24°.

Zusammensetzung: Clupanodonsäure und eine große Anzahl anderer stark ungesättigter Fettsäuren, aber auch solcher der Öl- und Linolensäurereihe, von festen Fettsäuren Myristin- und Palmitinsäure.

Der Lebertran wird in erster Linie als Heil- und Kräftigungsmittel verwendet. Den therapeutischen Wert des Lebertrans hat man früher dem Gehalt an organischen Basen (0,035–0,05%) und einem Jodgehalt (0,00075–0,04%) zugeschrieben; später glaubte man, daß die Wirkung auf die stark ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen sei; heute weiß man, daß sie im Vitamingehalt begründet ist. Um dem Lebertran einen angenehmeren Geschmack zu erteilen, wird ihm Kohlensäure einverleibt oder die Form einer Emulsion gegeben. Die minderen Sorten dienen industriellen Zwecken, hauptsächlich der Lederherstellung und -bearbeitung. Das Stearin wird auch auf Seife verarbeitet.

Die Leberöle anderer Fische besitzen geringere Bedeutung. Manche Haifischleberöle und Rochenleberöle zeichnen sich durch einen großen Gehalt an dem ungesättigten Kohlenwasserstoff Squalen, $C_{30}H_{50}$, (bis 85%), dem gesättigten Isooctadecan Pristan und an höheren Alkoholen aus. Soweit die Haifischleberöle frei von solchen Bestandteilen sind, werden sie als Speiseöle roh genossen oder zum Braten oder Backen verwendet. Doch wird nur über lokale Ausnutzung in diesem Sinne an den Küsten Afrikas und Amerikas berichtet. Ihre Verwendung als Brennöl ist dagegen weit verbreitet, und auch Bootsmotore werden gelegentlich mit Haifischleberöl gespeist.

In Australien wird neuerdings die Haifischverwertung im großen betrieben. Ein Expeditionsschiff, das die entsprechenden Verwertungseinrichtungen zur Verarbeitung der Haifische besitzt und 10 Fangboote hat, fährt mit den in Schwärmen ziehenden Haifischen, und die Fangboote fangen den Haifisch mit Netzen.

Die Netze werden wie gewöhnliche Fischnetze ausgelegt. Der Haifisch, welcher bei Berührung mit dem Netz statt zurück vorwärts stößt, verfängt sich mit seinen unbedeckten Kiemenflossen in den Maschen. Durch eine Muskelreaktion schließen sich dann sämtliche Kiemen, so daß der Fisch im Wasser erstickt und tot herausgeholt wird. An Bord werden zunächst die Flossen abgeschnitten, welche für die Chinesen eine große Delikatesse sind. Dann wird die Haut an der Schwanzflosse aufgeschlitzt und der Fisch mittels Hebevorrichtungen aus den festgehaltenen Hautenden herausgezogen. Das Fleisch wird in großen PASSBURGschen Vakuum-Trockenschränken getrocknet und für Genußzwecke verwendet.

Fast jeder Haifisch leidet an Erkrankungen der Leber, die mit großen Schwellungen verbunden sind, so daß das Gewicht der Leber manchmal bis zu 10% des Fisches ausmacht. Die Leber wird in einem Fleischwolf entsprechend klein zerrieben und in einer Zentrifuge mit Dampf ausgeblasen. Das abgelaufene Öl und Wasserkondensat wird in einem Separator getrennt. Es resultieren sehr hochwertige Leberöle. Der übrige Abfall, Kopf, Gräten u. s. w., werden auf Fischmehl an Bord verarbeitet.

Es ist zu bemerken, daß die Anteile der einzelnen Erzeugnisse sich etwa folgendermaßen zusammensetzen: etwa 4% Flossen, 10% Leber mit 60% Öl. Die Ausbeute an Leder soll ungefähr 10% betragen und der Erlös aus den übrigen Abfällen die Unkosten tragen, so daß das Leder den Reingewinn der Fabrikation darstellt.

Das Leder ist außerordentlich fest, da der Haifisch eine natürliche Faserung vom Kopf zur Flosse besitzt, die im Leder erhalten bleibt. Es war zunächst schwierig, den Kieselsäurepanzer aus der Haut abzulösen, ohne sie zu beschädigen. Das soll jetzt durch Einwirkung von Salzsäure bestimmter Konzentration unter Zusatz von Kochsalz (A. EHRENREICH und K. BENDIXEN, *D. R. P.* 417 899) möglich sein. Die Salzsäure löst das gewissermaßen als Verkittungsmittel dienende Calciumcarbonat, so daß dann der Kieselpanzer ohne weiteres abgelöst werden kann. Die Haut wird auf dem Schiff nur konserviert; die Verarbeitung zu Leder erfolgt später.

Die Leberöle enthalten reichlich Cholesterin; sie geben, in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei Zusatz von *konz.* Schwefelsäure in frischem Zustande eine blaue Färbung, im Zersetzungsstadium eine Purpurfärbung, ferner, in Chloroform gelöst und mit Phosphormolybdänsäure geschüttelt, nach der Trennung beider Flüssigkeiten an ihrer Berührungsfläche einen blauen Ring.

Walfischtran (Waltran, Walöl) wird aus der Speckschicht verschiedener Walarten, aber auch aus deren Fleisch und Knochen gewonnen. Für den Walfischfang

von Bedeutung sind der grönländische Wal, Balaena Mysticetus L., der Südwal, Balaena australis Desmoul., der Finnwal, Balaenoptera musculus, der Schnabelfinnfisch, B. borealis, der Blaufisch, B. sibbaldii, der californische Grauwal, Rhachianectes glauca, und der Buckelwal, Megaptera longimana.

Die Speckschicht ist je nach der Größe und dem Ernährungszustande des Tieres 2,5–55 *cm* dick. Die Ausbeute hat in manchen Fällen schon 270 Barrels à 142 *l* von einem Tier überschritten, schwankt aber sehr. Die Wale werden mit Harpunen, die mittels sog. Walkanonen abgeschossen werden, gefangen und erlegt. Der erlegte Wal wird an der Seite des Schiffes befestigt, der Speck vom Rumpfe geschnitten, zerkleinert und auf kleineren Schiffen über freiem Feuer, auf großen mit Dampf ausgeschmolzen. Die Rückstände (Grieben) werden ausgepreßt oder mit dem Walfischfleisch nochmals, u. zw. diesmal unter Druck, entölt. Der Tran wird geklärt, manchmal auch entstearinisiert und gebleicht. Diese ganze Arbeit wird oft erst nach der Heimkehr der Schiffe in Landbetrieben durchgeführt.

Die Firma RUDOLF A. HARTMANN, Berlin, baut einen Apparat, der auch auf schwimmenden Transtationen in Gebrauch ist. Er ist dem für Kadaververwertung, u. zw. dem nach getrenntem System, ähnlich (vgl. S. 215). Der Tran wird zunächst in einem geschlossenen Zylinder unter Druck ausgekocht, die Rückstände gehen durch eine Presse, die einen großen Teil des Wassers ausdrückt, und kommen dann in die Trockentrommel.

Der hellste, schwach riechende Tran wird als Waltran Nr. 0 in den Handel gebracht, die anderen Sorten haben die Nr. 1–4. Die Sorten 3 und 4 sind dunkel und schlecht riechend und stammen oft nur aus dem Fleisch und den Knochen. Der grönländische Waltran ist höherwertig als der Südwaltran, dieser höherwertig als der Finnfischtran.

Geruchlos kann man den Tran nur durch weitgehende Hydrierung machen (s. Fette, gehärtete). Bei anderen Methoden (im wesentlichen eine Polymerisation bei höherer Temperatur unter Durchblasen von Dampf) kehrt der Geruch in den Fettsäuren oder den daraus hergestellten Seifen nach einiger Zeit wieder.

D^{15} 0,9140–0,9307; n_{18} 1,4706 bis 1,4755; V. Z. 186–192; J. Z. 130–140; Rh. Z. 77–105. Zusammensetzung der Fettsäuren: 4,5% Myristin-, 11,5% Palmitin-, 2,5% Stearin-, 17% Palmitoolein-(Hexadecylen-)säure, 36,5% ungesättigte Säuren mit 18 (fast nur Ölsäure), 16% mit 20, 10% mit 22, 1,5% mit 24 Kohlenstoffatomen. 0,7% Unverseifbares.

Der Waltran wird als Brennöl, Schmieröl, in der Lederindustrie und zur Herstellung von Degras und Seifen verwendet, auch als Textilöl und zum Härten von Stahl. In großen Mengen wird er der Härtung durch Wasserstoff zugeführt.

Der Fischtalg, das Fischfett oder Fischstearin, wird wie der Waltran selbst außerdem in der Kerzenfabrikation verwendet.

Delphintran, aus dem Speck des Delphins, u. zw. hauptsächlich des schwarzen Delphins oder Grinds, Delphinus globiceps Lam., aber auch des gemeinen Delphins, D. delphius, und des Weiß- oder Belugawals, Delphinapterus leucas Pall. Die Gewinnung ist der des Waltrans ähnlich, die Ausbeute jedoch bedeutend geringer, $^1/_6$ bis 4 Barrels. Der Delphintran ist ein hellgelbes Öl, das beim Lagern in der Kälte Palmitinsäurecetylester (Cetin) ausscheidet. Auch enthält er, besonders der aus den Kinnbacken stammende, reichliche Mengen flüchtiger Fettsäuren.

D^{15} 0,9266; n_{15} 1,4708; Ep. 5 bis −3°; V. Z. 197,3–203,4; J. Z. 99,5–126,9; R. M. Z. 5,6. Unverseifbares 2%.

Die Verwendung ist wie die des Waltrans. Das Kinnbackenöl gilt als unübertreffliches Schmiermittel für feine Maschinenbestandteile.

Dem Delphintran ähnlich in Zusammensetzung, Gewinnung und Verwendung ist der Meerschweintran vom Meerschwein, Braunfisch oder Tümmler, Delphinus phocaena L., und das Dungongöl aus dem Speck der Seekuh oder Dungong, Halicore australis und H. indicus.

Robbentran, aus dem Speck der Walrosse, Trichechoidea, und der eigentlichen Robben oder Seehunde, Phocina. Die Robben werden harpuniert, geschossen

oder erschlagen, der Speck wird vom Leibe geschnitten, der Körper bleibt liegen. Der in Streifen geschnittene Speck bleibt entweder längere Zeit in großen Bottichen auf dem Schiff oder in den Fabriken aufgespeichert, wobei ein Teil des Öles durch den Druck der Speckmassen von selbst ausfließt, oder er wird durch geriffelte Walzen zerkleinert und mit Dampf ausgeschmolzen. Man unterscheidet die Qualitäten „wasserhell", „strohgelb", „gelb", „braun". Die Verwendung ist die gleiche wie die der übrigen Trane.

D^{15} 0,9215–0,9344; n_{20} 1,4783; V. Z. 178–196; J. Z. 127–159.

Zusammensetzung der Fettsäuren: 17% gesättigte Fettsäuren, überwiegend Palmitinsäure, kleine Mengen Myristin- und Stearinsäure, geringe Mengen Arachinsäure, 83% flüssige Fettsäuren, darunter Hexa- und Tetradecylensäure und hoch ungesättigte Säuren mit 20 und 22 Kohlenstoffatomen.

Tierische Fette.

Die Fette der Landtiere sind bei gewöhnlicher Temperatur meist fest. Futter und Lebensweise sind von Einfluß auf die Zusammensetzung der Fette, so daß z. B. Tiere, die mit Ölkuchen gefüttert werden, weichere Fette geben als solche, denen diese Nahrung nicht gereicht wird. Das Fett der Haustiere hat weniger flüssige Fettsäureglyceride als das ihrer wild lebenden Verwandten.

Man unterscheidet bei den Säugetieren Körperfett und Milchfett, deren Zusammensetzung voneinander grundverschieden ist.

Das Milchfett der Rinder wird in Form von Milch, Butter oder Butterschmalz wohl ausschließlich Nahrungszwecken zugeführt. Daher wird es in den Kapiteln Milch und Speisefette und Speiseöle beschrieben.

Rindertalg, Rinderfett (Talg, Unschlitt) von Stieren, Ochsen, Kühen, Kälbern, wird durch Ausschmelzen aus dem Rohtalg gewonnen. Die Gewinnungsweise ist auf Seite 208 u. ff. und, soweit es sich um die Gewinnung von Speisefett und die weitere Verarbeitung hierzu handelt, im Kapitel Speisefette und Speiseöle beschrieben.

D^{15} 0,943–0,952; D^{100}_{15} 0,859–0,8626; n_{40} 1,4551; n_{60} 1,4510; *Schmelzp.* 40–49°; Ep 35–38°; V. Z. 191–200; J. Z. 29,5–47,5; Rh. Z. 38,5–39,4; *Schmelzp.* der Fettsäuren 43–47°. Ep der Fettsäuren 39,3–44°.

Zusammensetzung: Glyceride der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, die zum großen Teil in Form gemischter Glyceride vorhanden sind. Von einfachen Glyceriden ist Tristearin (etwa 1,5%) nachgewiesen. Folgende gemischte Glyceride sind festgestellt: α-Palmito-α,β-distearin, β-Palmito-α,α-distearin, α-Stearo-α,β-dipalmitin, β-Stearo-α,α-dipalmitin, Palmitodiolein, Oleodipalmitin, Oleodistearin, Stearopalmitoolein.

Der technische Talg, auch als Sekunda-Talg bezeichnet, ist gelb bis graugelb; besonders die aus Übersee eingeführten Sorten zeigen eine dunklere Farbe. Im Handel spielt der Erstarrungspunkt der Talgfettsäuren als „Titertest" eine Rolle, weil er ein Maß für das Verhältnis zwischen festen und flüssigen Fettsäuren gibt. Dunkle, unreine Sorten werden zweckmäßig vor weiterer Verwendung, trotzdem diese nur in technischer Richtung erfolgt, gereinigt. Die wichtigste Verwendung des technischen Talgs ist die zu Seifen, besonders Feinseifen. In zweiter Linie steht die Zerlegung seiner Fettsäuren in Stearin und Elain.

Die Fette sämtlicher europäischer Wiederkäuer sind bis zu einem gewissen Grade einander ähnlich. Hammeltalg (Schaftalg, Schöpsentalg), der einen bedeutenden Handelsartikel bildet, ist härter als Rindstalg und kommt häufig mit diesem vermengt in den Verkehr. Er eignet sich in seinen besseren Sorten als Speisefett und zur Margarineherstellung, in den minderen Sorten, die oft einen nicht zusagenden Geruch und Geschmack besitzen, nur zur Seifen- und Stearinfabrikation.

Auch der Hirschtalg ist konsistenter als das Fett des Hausrindes. Er wird mitunter für pharmazeutische Zwecke verwendet.

Erheblichen Schwankungen in der Zusammensetzung ist das Pferdefett unterworfen. Es ist salbenartig, ölreich und enthält die Glyceride der Öl-, Linol-, Linolen-, Palmitin- und Stearinsäure. Es wird in Schlächtereien, ähnlich dem Rindertalg, oder in Abdeckereien gewonnen. Die salbenartige Konsistenz, die gelbe Farbe und eine

gewisse Trockenfähigkeit des flüssigen Anteils sind für das Pferdefett charakteristisch. Es findet hie und da als geringwertiges Speisefett, sonst, u. zw. auf dem Wege der Kadaververwertung, für technische Zwecke Verwendung.

Knochenfett. Das Entfetten der Knochen geschieht heute wohl zum geringsten Teil durch Auskochen oder durch Behandlung mit Dampf unter Druck. Die Hauptgewinnungsform ist die Extraktion der Knochen mit Benzin, seltener mit anderen Fettlösungsmitteln, bei der Herstellung von Leim und Knochenmehl. In den seltensten Fällen ist das Knochenmaterial einheitlich, d. h. von einer Tierart, meist sind Rinder- und Pferdeknochen gemischt. Daher ist auch die Zusammensetzung des Knochenfettes größeren Schwankungen unterworfen. Charakteristisch ist ein Gehalt an Linolsäure (5–11%). Da die Knochen mit den daranhängenden Fleisch- und Blutresten oft schon mehr oder minder in Verwesung übergegangen sind, bevor sie zur Extraktion gelangen, so sind die Rohknochenfette des Handels, besonders in der warmen Jahreszeit, von minderer Qualität, was sich in der dunklen Farbe, dem üblen Geruch und dem hohen Gehalt an freier Fettsäure ausdrückt. Bei der Extraktion gehen auch Kalkseifen in Lösung, die durch Auskochen des Fettes mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden. Vielfach schließt sich daran eine Raffination des Rohknochenfettes, die in einer Behandlung mit sauerstoffabgebenden Mitteln (Chloraten, Peroxyden, Kaliumbichromat u. s. w.) oder in einer Behandlung mit Bleicherden und darauffolgender Filtration besteht. Durch sorgfältige Durchführung der Raffination kann man die Farbe des Knochenfettes bis zu hellgelb aufhellen, den üblen Geruch ganz beseitigen.

D^{15} 0,8589–0,916; *Schmelzp.* meist 20–30°; V. Z. 190–198; J. Z. 45–56; Ep der Fettsäuren 39,1–42,5°.

Knochenfett findet in der Seifen-, Stearin- und Elainfabrikation Verwendung. Aus frischen Knochen mit besonderer Sorgfalt durch Auskochen gewonnenes Knochenfett kann auch als Speisefett Verwendung finden.

Schweinefett. Über die Gewinnung des Schweinefettes s. S. 208 u. ff., über seine Verwertung als Speisefett s. Speisefette und Speiseöle. Die nicht als Speisefett brauchbaren Sorten werden in der Seifenfabrikation verwendet. Dies geschieht mit dem Fett seuchenkranker Schweine oft in der Art, daß die ganzen Kadaver in den Seifenkessel geworfen werden.

D^{15} 0,915–0,923; n_{40} 1,4583–1,4607; *Schmelzp.* 41–51°; Ep 22–31°; V. Z. 193–198; J. Z. 46–77; Rh. Z. 42–54,7; R. M. Z. 0,3–0,9; *Schmelzp.* der Fettsäuren 35–47°; Ep der Fettsäuren 34–42°; J. Z. der flüssigen Fettsäuren 89–116.

Zusammensetzung: 3% Palmitodistearin, 2% Stearodipalmitin, 2% Oleodistearin, 11% Oleopalmitostearin, 82% Palmitodiolein. Die hohe J. Z. der flüssigen Fettsäuren zeigt, daß auch noch eine stärker ungesättigte Säure, wahrscheinlich Linolsäure, zugegen ist. Auch Myristinsäure und Laurinsäure wurden nachgewiesen.

Ein minderwertiges Fett ist das den Därmen des Schweines anhaftende Darmfett (in Österreich Bandlfett genannt).

Analytisches. Die Fett- und Ölanalyse hat folgende Aufgaben zu erfüllen: 1. Die Untersuchung der Rohmaterialien. 2. Die Untersuchung der Fette und Öle selbst. Eine dritte Gruppe von Untersuchungen, die derjenigen Produkte, zu deren Herstellung Fette und Öle verwendet werden, wird bei diesen Produkten (s. Firnis, Kerzen, Seifen, Speisefette u. s. w.) beschrieben.

Probenahme. Auf eine sachgemäße Probeziehung ist bei den hier in Betracht kommenden Produkten umsomehr zu achten, als taube Samen durch ihr geringes *spez. Gew.* sich leicht von den vollen sondern, rohe tierische Fette (z. B. Rohtalg) sehr ungleichmäßig zusammengesetzt sind, Fette, die flüssig in Fässer gefüllt werden, z. B. Palmöl, während des Erstarrens Wasser und Schmutz absetzen, so daß an der tiefsten Stelle des Fasses ein unreines, an der entgegengesetzten ein reineres Palmöl ist u. s. w. Aus diesem Grunde muß man, je nach der Lagerung und Verpackung, von möglichst vielen Stellen, aus möglichst vielen Fässern Proben nehmen und diese gut für die Analysenprobe mischen. Für feste Fette verwendet man zum Probeziehen einen Probestecher, eine auf der einen Seite zugespitzte, auf der anderen mit einem Handgriff versehene Hohlrinne aus Eisen von etwa 2,5 *cm* Durchmesser und einer den Verpackungsgefäßen entsprechenden Länge.

Untersuchung der Rohprodukte. Für den Kauf der Ölsaaten werden die Verunreinigungen bestimmt. Hierbei ist ein nach Saatart und Handelsplatz verschiedener Grad von Verunreinigung gestattet (Franchise). Erst nach Überschreitung dieses Prozentsatzes erhält der Käufer eine Vergütung. Ein Gehalt an fremden Ölsamen wird gewöhnlich zur Hälfte angerechnet, taube und unreife Samen werden oft als Verunreinigung angesehen.

Die wesentlichste Untersuchung ist die auf den Ölgehalt. Die Saat oder das ölhaltige Produkt, Kopra, Ölkuchen u. s. w., werden vorsichtig unter Vermeidung jedes Ölverlustes zerkleinert, ölreiche Produkte werden zunächst unzerkleinert entölt. Diese Entölung erfolgt in bekannter Weise mittels eines Fettlösungsmittels, gewöhnlich Äther oder noch besser Petroläther, welcher keine hoch siedenden Bestandteile enthält, im SOXHLET-Apparat. Nach 1–2stündiger Extraktion wird die Probe unter Vermeidung von Verlusten aus der SOXHLET-Hülse herausgenommen, mit Quarzsand weiter zerkleinert und nochmals ausgelaugt. Schließlich wird das Extraktionsmittel aus dem Kolben abdestilliert, etwa vorhandene Feuchtigkeit vorsichtig im Trockenschrank entfernt und durch die Gewichtszunahme des Kolbens der Fettgehalt des Produkts festgestellt.

Aus dem gefundenen Ölgehalt der Saat P und dem der Ölkuchen p kann man die Betriebsölausbeute nach der Formel $x = \frac{100}{100-p}(P-p)$ berechnen oder nach der genaueren Formel $\frac{100}{100-p}(P-p\frac{100-V}{100})$, worin V die Fabrikationsverluste in Prozenten der Saat bedeutet.

Bei der Untersuchung der Fette und Öle selbst kann es sich einerseits um solche bekannter Herkunft handeln, andererseits um die Feststellung der Herkunft eines unbekannten Fettes. Immer hat man es aber mit Mischungen zu tun, u. zw. mit Mischungen von Glyceriden und Fettsäuren neben anderen, in geringeren Mengen vorkommenden Substanzen: Estern einwertiger Alkohole, hochmolekularen Alkoholen selbst, Farbstoffen u. s. w. Die Feststellung aller dieser Bestandteile und ihres gegenseitigen Verhältnisses ist das Um und Auf der Fettanalyse. Bei manchen Methoden werden die Bestandteile isoliert (U. V., H. Z., P. Z. u. s. w.), bei anderen wird nur aus ihren Eigenschaften auf ihre Anwesenheit geschlossen (S. Z., V. Z., J. Z., Rh. Z.) bzw. ihre Menge berechnet.

Man unterscheidet wie bei der Analyse anderer Körper zwischen physikalischen und chemischen Methoden. Viele Eigenschaften werden bei Fetten bestimmter Herkunft nur in geringem Maße variieren, z. B. das Jodadditionsvermögen, ausgedrückt durch die sog. Jodzahl. Man nennt sie Konstanten oder Kennzahlen. Sie sind charakteristisch für viele Öle und dienen zu ihrer Identifizierung. Andere Eigenschaften, wie z. B. die Säurezahl, sind vom Alter, der Behandlung des Fettes, auch schon des Rohprodukts selbst, also von Äußerlichkeiten abhängig. Man nennt sie nach einem Vorschlag von LEWKOWITSCH Variable. Sie dienen mehr zur Feststellung der Qualität eines Fettes oder Öles.

Physikalische Untersuchungsmethoden. Das spezifische Gewicht der Öle wird mittels der Senkspindel, der WESTPHALschen Waage oder des Pyknometers bei 15°, das der salbenartigen oder festen Fette meist bei 40 oder 100° bestimmt. Korrektur $\pm$ 0,0007 für $\mp$ 1° Temperaturunterschied. Das *spez. Gew.* der Öle liegt meist zwischen 0,915 und 0,935; durch besonders hohes *spez. Gew.* zeichnen sich das Ricinusöl (0,96–0,97) und die diesem ähnlichen geblasenen Öle aus. Da Fettsäuren ein geringeres *spez. Gew.* haben als Fette bzw. Öle, erniedrigt ein höherer Fettsäuregehalt das *spez. Gew.*

Brechungsindex und Refraktometerzahl. Man verwendet das Butterrefraktometer von C. ZEISS, das Refraktometer nach ABBE, das Oleofraktometer von AMAGAT und JEAN. Tierische Fette und Öle haben einen geringeren Brechungsindex als pflanzliche, Fettsäuren einen geringeren als die entsprechenden Glyceride, flüssige Fettsäuren einen höheren als feste. Längeres Erhitzen erhöht den Brechungsindex. Als Vergleichstemperatur wählt man zweckmäßig bei Ölen 25°, bei festen Fetten 40° und 60°.

Schmelzp., d. i. die Temperatur, bei der das Fett vollständig durchsichtig und flüssig ist, also der Endpunkt des Schmelzens, welches öfters einen größeren Temperaturbereich umfaßt. Er wird meist im offenen Capillarrohr festgestellt. Die Temperatur, bei welcher das geschmolzene Fett durch den Druck der Heizflüssigkeit steigt, wird als *Schmelzp.* notiert. Vor der Bestimmung des *Schmelzp.* sollen die flüssig in die Röhrchen gebrachten Fette mindestens 24^h in ihnen auskühlen. Manchmal wird auch der Beginn des Schmelzens beobachtet.

Erstarrungspunkt. Er stimmt bei Fetten nicht wie bei chemischen Individuen mit dem *Schmelzp.* überein, sondern liegt, da die einzelnen Bestandteile nicht gleichzeitig erstarren, meist tiefer als dieser. Häufig bestimmt man den Ep der aus dem Fett durch Verseifung hergestellten Fettsäuren (auch Titer genannt). Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand wird die Schmelzwärme frei. Infolgedessen wird die Temperatur eine Zeitlang, wenn der Wärmeentzug von außen nicht zu rasch erfolgt, konstant bleiben, ja sie wird sogar steigen, wenn vorher eine „Unterkühlung“ stattgefunden hat. Diese konstante bzw. die höchste während des Erstarrens erreichte Temperatur ist der Ep. Man verwendet die Apparate von DALICAN (England, Amerika, Frankreich), FINKENER (für zollamtliche Bestimmungen), WOLFBAUER oder SHUKOFF. Sie sind durch ihre Form und Abmessungen, prinzipiell aber nicht unterschieden.

Die Bestimmung nach WOLFBAUER erfolgt in einem Reagensglas, welches $3^1/_2$ *cm* weit und 15 *cm* hoch ist. Es wird bis etwa $1-1^1/_2$ *cm* unter den Rand mit der flüssigen Fettsäure gefüllt und in ein Pulverglas gestellt. In die Fettsäure führt man durch einen Kork, welcher das Reagensglas verschließt, ein in Fünftelgrade geteiltes Thermometer. Man rührt mit dem Thermometer so lange, bis die Flüssigkeit durch das beginnende Erstarren undurchsichtig geworden ist und die Temperatur nicht mehr sinkt. Von da an rührt man nicht weiter und beobachtet die höchste Temperatur während des weiteren Erstarrens. Beim SHUKOFFschen Apparat sind Reagensglas und Pulverglas in einem Körper vereinigt. Der evakuierte Zwischenraum sichert ein langsames Abkühlen. Es wird aber nicht mit dem Thermometer gerührt, sondern das Gefäß samt Thermometer geschüttelt (s. Bd. II, 623). Der FINKENERsche Apparat besteht aus einem mit eingeschliffenem Thermometer versehenen Glaskolben. Er wird mit 150 *g* Fett beschickt und dieses durch Erwärmen geschmolzen; der Apparat wird dann zur langsamen Abkühlung in einen mit Klappdeckel versehenen Holzkasten gebracht und der Ep wie nach WOLFBAUER bestimmt.

Als Ep nach POLENSKE gilt jene Temperatur, bei welcher das Fett, in einem kleinen Glasgefäß von vorgeschriebenen Abmessungen unter Rühren abgekühlt, gerade so trüb wird, daß zwei in 0,25 *mm* Entfernung voneinander in das Glas eingeritzte geschwärzte Parallelstriche durch das Fett hindurch nicht mehr getrennt, sondern verschwommen zusammenhängend erscheinen.

Chemische Untersuchungsmethoden. Der Wassergehalt wird durch 2stündiges Erwärmen im Trockenschrank bei 95—100° bestimmt. Für manche technischen Zwecke genügt direkte Erhitzung des Fettes in einem Tiegel. Bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen Fettsäuren oder von anderen flüchtigen Stoffen werden nach der Methode von MARCUSSON 20—100 *g* der Substanz mit Xylol oder Toluol erhitzt. Die Dämpfe gehen durch einen Kühler in ein Meßgefäß, in welchem sich das Wasser vom übrigen Destillat scheidet. Seine Menge wird direkt abgelesen.

Anorganische Bestandteile werden durch Veraschen ermittelt.

Organische Verbindungen. Trübstoffe, z. B. Hautfragmente, Pflanzenteile und Schmutz, werden durch Lösen des Fettes in Petroläther und Filtration durch ein gewogenes Filter bestimmt. Sind, wie z. B. bei Knochenfetten, Kalkseifen vorhanden, so erscheinen sie im unlöslichen Rückstande. Man spült diesen in einen ERLENMEYER-Kolben, zersetzt mit Salzsäure, schüttelt die Fettsäure mit Äther aus und bringt sie zur Wägung.

Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile (U. V.). Man versteht darunter die petrolätherlöslichen Bestandteile der Fette und Öle, welche auch durch Verseifung nicht wasserlöslich werden, also hauptsächlich die höheren Wachsalkohole oder zugesetzte Mineralölprodukte.

Man erhitzt 5—10 *g* Fett mit etwa 5 *g* in wenig Wasser gelöstem Ätzkali unter Zusatz von etwa 50 cm^3 96%igem Alkohol in einem etwa 150 cm^3 fassenden Kolben auf dem Wasserbad etwa $^1/_2$ h mit Rückflußkühler, verdünnt mit 50 cm^3 Wasser und läßt erkalten. Nun bringt man die Flüssigkeit in einen Schütteltrichter, worauf man mit 100 cm^3 nicht über 80° siedendem Petroläther ausschüttelt. Nach Trennung der Schichten gießt man die untere Schicht, die alkoholische Seifenlösung, in einen anderen Scheidetrichter und schüttelt sie noch 2—3mal mit je 50 cm^3 Petroläther aus. Die vereinigten Auszüge werden noch 3mal mit je 20 cm^3 50%igem Alkohol zur Entfernung von Seifen und Alkaliresten ausgeschüttelt. Die Ausschüttelung des Unverseifbaren mit Petroläther soll immer aus einer nicht weniger als 50% Alkohol enthaltenden Flüssigkeit erfolgen. Der Petroläther wird in einen trockenen, gewogenen Kolben umgeleert, wobei man vermeidet, daß Wassertröpfchen mitfließen, und abdestilliert. Etwa vorhandene Wassertröpfchen werden durch Erwärmen mit Alkohol entfernt. Hierauf trocknet man bis zur Gewichtskonstanz (s. auch SPITZ und HÖNIG, *Ztschr. angew. Chem.* **1891**, 565).

Die Bestimmung der Gesamtfettsäuren kann man der Bestimmung des U. V. anschließen. Nach dem Ausschütteln des letzteren vertreibt man den Alkohol aus der alkalischen Seifenlösung, säuert diese an, zieht die Fettsäuren aus ihr mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat, vertreibt den Äther aus gewogenem Kölbchen und erhitzt bei 85° bis zu konstantem Gewicht.

Säurezahl. Sie gibt an, wieviel *mg KOH* zur Absättigung der in 1 *g* des Fettes enthaltenen freien Säuren erforderlich sind. Säuregrad bezeichnet die Anzahl cm^3 Normallauge für 100 *g* Fett.

In einem unter Zusatz von Phenolphthalein (für dunkle Fette von Alkaliblau 6 B) neutralisierten Gemisch von gleichen Teilen Äther und Alkohol werden etwa 5 *g* Fett oder Öl unter schwachem Erwärmen (Wasserbad) mit wässeriger $^n/_{10}$- oder $^n/_2$-Kalilauge titriert. S. Z. $= \frac{1000\,T \cdot b}{a}$. In dieser Formel ist T der Titer der Kalilauge, b die Anzahl der verbrauchten cm^3, a die Einwaage. 1 cm^3 Normallauge = 0,282 *g* Ölsäure. Die S. Z. ist eine Variable und hängt von der Reinheit und dem Alter der Substanz ab, die Reinheit ihrerseits von der Sorgfalt bei der Gewinnung und der Aufbewahrung. Frische Fette sind fast säurefrei; tierische Rohfette werden leichter sauer (auch leichter ranzig) als pflanzliche Rohfette. Neutralisierte, von Eiweißstoffen befreite Öle und Fette sind ziemlich haltbar. Unter den pflanzlichen Ölen zeichnet sich besonders das rohe Palmöl durch hohe S. Z. aus. Bei den Tranen ist zwischen S. Z. und Farbe ein Parallelismus zu beobachten.

Die S. Z. kann auch elektrometrisch bestimmt werden.

Die Verseifungszahl (V. Z.) gibt an, wieviel *mg KOH* zur Verseifung von 1 *g* Fett erforderlich sind.

Zu $2^1/_2$—4 *g* Fett bringt man 50 cm^3 alkoholischer, etwa $^n/_2$-Kalilauge, in einen leeren Kolben für eine blinde Probe die gleiche Menge derselben Lauge. Beide Kolben läßt man $^1/_2$ h lang am Rückflußkühler kochen. Nach Zusatz von 1 cm^3 einer 1%igen Phenolphthaleinlösung wird in beiden Lösungen der Überschuß der Kalilauge mit $^n/_2$-Salzsäure titriert. Aus der Differenz der beiden Titrationen und dem bekannten *KOH*-Titer der Salzsäure wird die V. Z. berechnet.

V. Z. $= \frac{1000\,T \cdot b}{a}$. In dieser Formel ist T der *KOH*-Titer der Salzsäure, b die Differenz der bei den beiden Titrationen verbrauchten Kubikzentimeter, a die Einwaage.

Der Gehalt an niedrigmolekularen Fettsäuren bewirkt eine hohe, der an hochmolekularen eine niedrige V. Z. Die meisten Fette und Öle, die der Hauptsache nach aus Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen bzw. deren Glyceriden und aus Palmitinsäure mit 16 Kohlenstoffatomen bestehen, haben eine V. Z. zwischen 190 und 200. Charakteristisch ist aus dem genannten Grunde eine niedrige V. Z. für das Rüböl und seine Verwandten (Erucasäure mit 22 C), eine hohe für Cocosöl, Palmkernöl und die Milchfette. Ein Gehalt an Unverseifbarem, z. B. durch absichtliche Zumischung von Mineralölen, drückt die V. Z. herab.

Die V. Z. der Fettsäuren ist höher als die der zugehörigen Glyceride, was die großen Unterschiede in den V. Z. verschieden stark saurer Fette derselben Art erklärt. Die V. Z. des vollkommen

neutralen Fettes läßt sich aus der Formel $V_N = \frac{168\,324 \times V}{168\,324 + 38{,}01 \times S}$ berechnen. V = V. Z., S = S. Z. des sauren Fettes, V_N = V. Z. des neutralen Fettes (EISENSTEIN, Öl- und Fettindustrie, Wien, Bd. I, 24, [1919]).

Ester- oder Ätherzahl (E. Z.). Sie ist die Differenz von V. Z. und S. Z. und gibt ein Maß für die in Form von Estern vorhandene Fettsäure.

Die HEHNER-Zahl (H. Z.) gibt den Gehalt an wasserunlöslichen Fettsäuren in Prozenten an. In ihr ist auch der Gehalt an Unverseifbarem eingeschlossen, der aber für die meisten Fette unbedeutend ist. Sie wird durch Verseifung von 10 *g* Fett mittels alkoholischer Natronlauge, Verdampfen des Alkohols, Zerlegung durch Salzsäure und gründliches Auswaschen des Fettsäurekuchens durch heißes Wasser festgestellt.

Die H. Z. gibt bei Fetten und Ölen, welche der Verseifung zugeführt werden sollen, ein Bild ihrer technischen Ausbeute. Sie liegt bei den meisten Fetten zwischen 95 und 97. Ausnahmen sind Fette mit löslichen Fettsäuren, also z. B. die Butter mit etwa 87,5, ferner Cocosfett, Palmkernöl u. ä.

Die REICHERT-MEISSLsche Zahl (R. M. Z.) gibt die Kubikzentimeter der $n/_{10}$-Lauge an, welche zur Neutralisation der mit Wasserdämpfen flüchtigen und wasserlöslichen, also niedrig molekularen Fettsäuren von 5 *g* eines Fettes notwendig sind.

5 *g* Fett werden in einem 300 cm^3-Kölbchen mit 20 *g* Glycerin und 2 cm^3 Natronlauge (1 : 1) unter Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt, bis das Wasser verdampft ist. Nach Abkühlung auf 80—90° löst man den Rückstand in 90 *g* heißem Wasser, setzt Bimssteinpulver und 50 cm^3 Schwefelsäure (25 : 1000) zu und destilliert durch ein Übersteigrohr und einen Kühler von vorgeschriebenen Abmessungen (GRÜN, Analyse der Fette und Öle) 110 cm^3 ab. 100 cm^3 davon werden zur Entfernung wasserdampfflüchtiger, jedoch wasserunlöslicher Fettsäuren filtriert und nach Zusatz von Phenolphthalein mit $n/_{10}$-Lauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter, mit 1,1 multipliziert, gibt die R. M. Z. Die ursprüngliche REICHERTsche Zahl gab die Kubikzentimeter $n/_{10}$-Lauge an, die zur Neutralisation der auf ähnliche Weise aus 2,5 *g* gewonnenen Fettsäuren notwendig ist.

Die meisten Fette haben eine R. M. Z. unter 1, Fette mit hoher V. Z. haben wegen des Vorhandenseins niedriger Fettsäuren auch eine höhere R. M. Z., z. B. Butterfett 26—32, Cocos- und Palmkernöl 5—8. Ranzige und geblasene Öle haben meist eine erhöhte R. M. Z. Ihre besondere Bedeutung hat die R. M. Z. für die Untersuchung der Butter, deren R. M. Z. durch Verfälschungen herabgedrückt wird.

Die POLENSKE-Zahl (P. Z.) ist das Gegenstück zur R. M. Z. Sie gibt die Kubikzentimeter $n/_{10}$-Lauge an, die zur Neutralisation der mit Wasserdämpfen flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren von 5 *g* eines Fettes notwendig sind.

Die bei der Bestimmung der R. M. Z. mit den 110 cm^3 des Destillates übergegangenen unlöslichen Fettsäuren werden auf dem Filter gesammelt, 3mal mit je 15 cm^3 Wasser gewaschen, dann 3mal mit je 15 cm^3 neutralisiertem 90%igen Alkohol durch das Filter in einen Titrierkolben gespült. Ihre Titration mit $n/_{10}$-Lauge gibt die P.-Z.

Auch diese Methode ist besonders für die Untersuchung von Butter von Bedeutung. Cocosfett, welches viel mit Wasserdampf flüchtige, jedoch wasserunlösliche Fettsäuren hat, erhöht die P. Z. der Butter, die sonst zwischen 1,3 und 3,0 liegt.

Die Acetylzahl (A. Z.) gibt die Milligramme Ätzkali an, die zur Bindung der aus 1 *g* acetylierter Fettsäuren bzw. Fette durch Verseifen erhaltenen Essigsäure notwendig sind. Sie ist ein Maß für den Gehalt eines Fettes an alkoholischen Hydroxylgruppen und somit an Oxyfettsäuren und Fettalkoholen. Verfahren von BENEDIKT und ULZER (*Monatsh. Chem.* 8, 40 [1887]): 10—20 *g* der aus dem Fett gewonnenen wasserunlöslichen Fettsäuren (wie für die H. Z.) werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid 1ʰ in schwachem Sieden erhalten, die Mischung mit 500—600 cm^3 heißem Wasser übergossen und unter Verwendung von Siedeverzugsstäbchen ½ʰ gekocht. Dann läßt man erkalten, hebert das Wasser ab und wäscht noch 3mal auf gleiche Weise mit Wasser aus, bis alle Fettsäure entfernt ist (Lackmuspapier). Die acetylierten Fettsäuren werden im Luftbad durch ein trockenes Filter filtriert. Von 3—4 *g* der acetylierten Fettsäuren bestimmt man die Acetylsäurezahl durch Neutralisation in alkoholischer Lösung mit $n/_2$-Lauge. In der neutralisierten Lösung verfährt man zur Bestimmung der Acetylzahl genau so, wie auf S. 252 zur Bestimmung der V. Z. beschrieben. Die Summe der Acetylsäurezahl und der A. Z. ist die Acetylverseifungszahl, welche also auch in einer zweiten neutralisierten Probe direkt nach Art der V. Z. bestimmt werden kann. A. Z. ist dann die Differenz der A. V. Z. und A. S. Z. Die Berechnung wird, wie bei S. Z. und V. Z. angegeben, durchgeführt.

Destillationsverfahren von LEWKOWITSCH (*Journ. Soc. chem. Ind.* 1890, 846): Man verseift etwa 4 *g* der acetylierten Fettsäure mit 50 cm^3 methylalkoholischer $n/_2$-Lauge, zersetzt mit überschüssiger Schwefelsäure (1 : 10) und destilliert die Essigsäure im Wasserdampf ab (Destillat 600 bis 700 cm^3). Im Destillat wird die Essigsäure unter Zusatz von Phenolphthalein mit $n/_{10}$-Kalilauge titriert. Berechnung wie oben.

Die A. Z. der meisten Fette und Öle ist klein. Charakteristisch ist sie für Öle, welche, wie das Ricinusöl, reich an Oxysäuren sind. Bei den anderen Ölen steigt sie, wenn diese durch Altern und Ranzigwerden Sauerstoff aufnehmen, ist also in diesem Falle keine Konstante, sondern eine Variable. Auch geblasene Öle haben eine größere A. Z.

Die Hydroxylzahl gibt die Milligramme Ätzkali an, die zur Neutralisation der Essigsäure aus dem Acetylprodukt von 1 *g* Fett notwendig sind. Sie wird wie die A. Z. bestimmt; nur bezieht man die Menge des verbrauchten Alkalis statt auf die acetylierte Substanz auf das ursprüngliche Produkt (NORMANN, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **19**, 205 [1912]).

Die Jodzahl (J. Z.) gibt an, wieviel Gewichtsprozente Halogen, als Jod berechnet, ein Fett aufzunehmen vermag. Sie ist ein Maß für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren. Jod allein wirkt träge oder gar nicht auf Fette ein, dagegen lagert sich Chlorjod leicht an die ungesättigten Fettsäuren an. V. HÜBL, der Begründer der Methode, ruft die Bildung von Chlorjod durch Mischung

alkoholischer Quecksilberchlorid- und alkoholischer Jodlösung hervor ($HgCl_2 + 2J_2 = HgJ_2 + 2JCl$), WIJS verwendet fertiges Chlorjod.

1. HÜBLsche Methode. Lösungen: *a)* Jodlösung. 25 *g* Jod in 500 *cm*³ 96%igem Alkohol, 30 *g* Quecksilberchlorid in 500 *cm*³ des gleichen Alkohols. Die Lösungen werden filtriert und gemischt. WALLER gibt zu 1 *l* Mischung 50 *cm*³ *konz.* Salzsäure. *b)* Natriumthiosulfatlösung. Ungefähr 25 *g* in 1 *l*. Der Titer wird jodometrisch mit Kaliumbichromat bestimmt: 3,8666 *g* reines Kaliumbichromat werden zu 1 *l* gelöst, 20 *cm*³ davon in eine Stöpselflasche gegeben, in welcher 10 *cm*³ Jodkaliumlösung (1:10) und 5 *cm*³ *konz. HCl* sich befinden. Es werden 0,2 *g* Jod frei, die mit der Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung titriert werden.

Ausführung: Man bringt von trocknenden Ölen oder Tranen 0,1–0,2 *g*, von nichttrocknenden 0,2–0,3 *g*, von festen Fetten 0,5–1 *g* in eine Stöpselflasche von 300 *cm*³ Inhalt, löst in 20 *cm*³ Chloroform und gibt aus einer Pipette (am besten aus einer automatischen) 25–30 *cm*³ Jodlösung zu. Man schüttelt und überläßt sämtliche Proben und ein oder zwei blinde Proben 24ʰ der Ruhe im Dunkeln. (Die Proben dürfen dabei nicht zu hell werden. Der Jodüberschuß ist dann genügend, wenn zur darauffolgenden Titration höchstens halb soviel Thiosulfatlösung gebraucht wird wie zur blinden Probe.) Man setzt 20 *cm*³ der Jodkaliumlösung und etwa 150 *cm*³ Wasser zu (wenn sich ein roter Niederschlag bildet, noch etwas *JK*-Lösung) und titriert unter Zusatz von Stärkelösung mit Thiosulfat zurück. Nach der Entfärbung beim Stehen eintretende Blaufärbung wird nicht berücksichtigt. $J.Z. = \frac{100\,T.a}{b}$. Hierin bedeutet *a* die Differenz der bei der Titration der blinden und der fetthaltigen Probe verbrauchten *cm*³ Natriumthiosulfatlösung, *T* den Jodtiter dieser Lösung, *b* die Einwaage in *g*.

2. WIJSsche Methode. 7,8 *g* Jodtrichlorid und 8,5 *g* Jod werden in 1 *l* Alkohol gelöst (entsprechend einer $^n/_5$-Jodmonochloridlösung). Statt des Chloroforms verwendet WIJS Tetrachlorkohlenstoff. Im übrigen wird wie mit der HÜBLschen Jodlösung verfahren. Als Einwirkungszeit genügen $^1/_2$–2ʰ.

3. Schnellmethode von MARGOSCHES. Unterjodige Säure, die sich aus alkoholischer Jodlösung und Wasser bildet, wirkt rascher als Halogen. Man löst 0,1–1,5 *g* Öl, 0,2–0,4 *g* festes Fett in 10 *cm*³ absolutem Alkohol, fügt zur klaren Lösung 25 *cm*³ $^n/_5$ alkoholische Jodlösung (bei Fetten mit niedriger Jodzahl nur 10 *cm*³) und 200 *cm*³ Wasser, schüttelt kräftig und läßt 5′ stehen. Dann titriert man ohne Zusatz von *KJ* mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurück (MARGOSCHES, HINNER und FRIEDMANN, *Ztschr. angew. Chem.* 37, 334 [1924]).

Die Öle werden nach der Höhe der J. Z. in nichttrocknende (J. Z. bis etwa 95, Oliven-, Erdnuß-, Ricinusöl u. s. w.), schwachtrocknende (J. Z. 92–120, Sesam-, Cotton-, Rüböl u. s. w.) und trocknende (J. Z. 120–200, Leinöl, Holzöl u. s. w.) eingeteilt. Diese Einteilung ist allerdings nicht von praktischem Wert, da z. B. die Trockenfähigkeit von Tranen mit hoher J. Z. nicht der von Pflanzenölen mit gleicher J. Z. gleichkommt.

Cocos- und Palmkernöl, deren niedriger Schmelzpunkt durch niedrigmolekulare gesättigte Fettsäuren hervorgerufen ist, haben eine kleine Jodzahl gegenüber anderen festen Fetten von ähnlichem Schmelzpunkt. Natürliche und künstliche Oxydation und Polymerisation, wie Altern, Eintrocknen „Kochen" und „Blasen" der Öle, erniedrigt die J. Z.

Da 1 Tl. Ölsäure dieselbe Jodzahl hat wie $^1/_2$ Tl. Linolsäure, $^1/_3$ Tl. Linolensäure u. s. w., ist die Jodzahl allein nicht genügend für die Bestimmung der Zusammensetzung. Einen näheren Aufschluß geben die innere Jodzahl, die Rhodanzahl, die Hexa- und Octobromidprobe.

Innere Jodzahl ist die J. Z. der flüssigen Fettsäuren eines Fettes. Diese werden in Form ihrer in Äther leicht löslichen Bleisalze von den Bleisalzen der anderen Fettsäuren getrennt. Die Bestimmung ist die gleiche wie die der J. Z. Die innere Jodzahl ist bei Ölen mit sonst gleicher Jodzahl umso größer, je mehr Doppelbindungen die Fettsäuren haben.

Rhodan-Zahl (Rh. Z.) oder rhodanometrische J. Z. ist die von 100 *g* Fett verbrauchte Menge Rhodan, ausgedrückt durch die äquivalente Menge Jod. Rhodan verhält sich wie Halogen, lagert sich aber bei Fettsäuren mit 2 Doppelbindungen nur an eine an. Die Rh. Z. wird dadurch in Verbindung mit der J. Z. ein Maß für den Linolsäuregehalt (KAUFMANN, *B.* 57, 925 [1924]; STADLINGER, *Seifensieder-Ztg.* 54, 831, 853, [1927]). Die Herstellung der $^n/_{10}$-Rhodanlösung bedarf großer Sorgfalt. Zur Feststellung der Rh. Z. läßt man genau 25 *cm*³ der Rhodanlösung zu 0,1–0,2 *g* Fett fließen und läßt 24ʰ im Dunkeln stehen. Dann läßt man die Fett-Rhodanlösung zu 20 *cm*³ wässeriger 5%iger *KJ*-Lösung fließen (also nicht das *KJ* zur Fett-Rhodanlösung), fügt 50 *cm*³ Wasser zu und titriert wie bei der J. Z.-Bestimmung das freigemachte Jod mit Thiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung zurück. Eine nach der Entfärbung eintretende Nachbläuung bleibt unberücksichtigt.

Die Hexabromidzahl gibt die Menge Hexabromstearinsäure an, die aus 100 Tl. Fettsäure erhalten werden kann und ist ein Maß für den Gehalt an Linolensäure. 2 *g* Öl in 20 *cm*³ Äther werden auf –10⁰ abgekühlt. Im Verlauf einer $^1/_2$ʰ wird 1 *cm*³ *Br* tropfenweise unter Schütteln zugefügt. Man läßt 2ʰ bei –10⁰ stehen, wäscht gründlich mit kaltem Äther aus, trocknet bei 80–85⁰ aus und wägt (EIBNER und MUGGENTHALER, *Farben-Ztg.* 18, 131 [1912]). Die Hexabromidzahl des Leinöls ist 54,3–59,1%, entsprechend 19,9–21,7% Linolensäure.

Die Octobromidreaktion. Sie ist ein Maß für die hochungesättigten Fettsäuren. Man schüttelt 10 *cm*³ Fettsäuren mit 200 *cm*³ einer Lösung von 28 *Vol.* Eisessig, 4 *Vol.* Nitrobenzol und 1 *Vol.* Brom, läßt einige Stunden stehen, saugt durch dichtes Filterpapier ab, wäscht den Niederschlag mit Äther weiß, kocht die Hexabromide mit Benzol heraus und wägt den Rückstand (MARCUSSON und v. HUBER, *Seifensieder-Ztg.* 38, 249 [1911]). Octobromidzahl von Tran 20–30.

Qualitative Proben zur Unterscheidung von Tier- und Pflanzenfetten und zur Erkennung bestimmter Öle und Fette.

Phytosterin- und Phytosterinacetatprobe. Zwischen Tier- und Pflanzenfetten besteht insofern ein charakteristischer Unterschied, als erstere Cholesterin, letztere Phytosterin als unverseifbare Bestandteile enthalten. Wird das Unverseifbare eines Fettes abgeschieden und wiederholt um-

krystallisiert, so zeigt Cholesterin unter dem Mikroskop dünne Tafeln mit meist rhombischem Umriß und diagonaler Auslöschungsrichtung, Phytosterin hingegen dünne breite Nadeln mit 2seitiger Zuspitzung oder Abschrägung an den Enden und eine der Krystallängsrichtung parallele Auslöschung. *Schmelzp.* des Cholesterins zwischen 148,4° und 150,8°, der Phytosterine zwischen 132° und 143,8°, des Cholesterinacetats 114,3°, der Phytosterinacetate zwischen 125,6° und 158° (BÖMERs Probe).

Elaidinprobe. Sie wird trotz ihrer Mangelhaftigkeit zur Untersuchung von Olivenölen angewendet und beruht auf der Umwandlung des Oleins in das isomere feste Elaidin. Ausführung: 10 *g* Öl, 5 *g* Salpetersäure, 1 *g* Quecksilber werden 3' im Reagensglas geschüttelt. Dann läßt man 20' stehen, schüttelt wieder 1' und beobachtet von da an die Zeit, in welcher das Öl fest wird. Olivenöl erstarrt nach 1^h, Erdnußöl nach $1\frac{1}{2}^h$, Rüb- und Sesamöl nach 3^h, Leinöl und Trane gar nicht.

Eintrocknungsvermögen, Sauerstoffaufnahme s. Firnis, Bd. V, 373.

MAUMENÉ-Zahl, d. i. die Temperaturerhöhung beim Behandeln mit Schwefelsäure, Bromthermalzahl die bei der Einwirkung von Brom. Sie sollen ein Maß für die ungesättigten Fettsäuren geben, sind aber, da sie nicht die Genauigkeit der J. Z. besitzen, für die technische Fettanalyse überflüssig.

Die früher vielfach geübten Farbenreaktionen zur Erkennung von Ölen in Gemengen sind, mit Ausnahme weniger Spezialreaktionen (s. besonders Baumwollsaatöl, Sesamöl), außer Gebrauch gekommen.

Wirtschaftliches[1]. Die Versorgung der meisten europäischen Länder mit pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten erfolgt durch Einfuhr von Saaten, Rohölen und Rohfetten aus den Überseeländern.

Die nachstehende Tabelle gibt die durchschnittlichen Ernte- bzw. Exportziffern der wichtigsten Ölrohstoffe aus den hauptsächlichsten Produktionsgebieten, geschätzt auf Grund der Ergebnisse der letzten Fünfjahrsperiode, von denen erfahrungsgemäß 60—70% zur Verpressung und zum weiteren Verbrauch gelangen:

Mengen in 1000 englischen *t* (rund).

	Kopra	Baumwollsamen	Palmkerne	Erdnüsse	Leinsaat	Sojabohnen	Oliven	Sonnenblumensaat	Rapssaat
Vereinigte Staaten	—	5000	—	300	650	250	—	—	—
Indien	—	2000	—	1750	400	—	—	—	900
China	—	20	—	75	—	3600	—	—	—
Argentinien	—	30	—	70	2000	—	—	—	—
Spanien	—	—	—	20	—	—	2000	—	—
Italien	—	—	—	—	15	—	1000	—	—
Rußland	—	—	—	—	600	—	—	2500	—
Java und Niederländisch-Indien	550	—	20	175	—	120	—	—	—
Ägypten	—	675	—	—	—	—	—	—	—
Asien	70	80	—	75	—	400	—	—	—
Japan	—	10	—	20	20	580	—	—	—
Afrikanische Kolonien	25	40	550	575	—	—	—	—	—
Philippinen	375	—	—	—	—	—	—	—	—
Brasilien	—	300	—	—	—	—	—	—	—
Ceylon	100	—	—	—	—	—	—	—	—
Straits Settlements	160	—	—	—	—	—	—	—	—
Südsee-Inseln	130	—	—	—	—	—	—	—	—
Südamerikanische Staaten	—	250	—	10	20	—	—	—	—
Griechenland	—	—	—	—	—	—	450	—	—
Canada	—	—	—	—	130	—	—	—	—
Andere Länder	—	—	—	—	150	—	275	—	130

Die in der Tabelle enthaltenen Ziffern ergeben, nach dem Ölgehalt umgerechnet, ein Gesamtquantum von rund 6 Million. *t* pflanzlicher Öle, denen weit geringere Mengen an tierischen Stoffen gegenüberstehen. Als bedeutendste Produktionsländer für letztere kommen in Betracht: Für Schweinefett die Vereinigten Staaten, mit einer Erzeugung von 650000 *t*, und für Talg Südamerika und Australien, für welche Gebiete nur die Exportziffern von insgesamt 100000 *t* bekannt sind.

Der Gesamtfettbedarf der Welt an Ölen und Fetten weist in den letzten Jahren eine kontinuierliche Steigerung auf. Dabei ist eine Verschiebung dahingehend zu beachten, daß der Verbrauch der tierischen Fette abnimmt, während der Bedarf an Ölfrüchten und Ölsaaten und den daraus gewonnenen Fettstoffen ständig wächst. Dies ist unter andern auf die rapid steigende Verwendung gehärteter (hydrogenisierter) pflanzlicher Öle an Stelle von tierischen Fetten in der Margarine- und Seifenindustrie, ferner auf die zunehmende Ausbreitung der Pflanzenfett- und Margarineindustrie überhaupt sowie auch auf die ausgedehnte Verwendung der Kraftfuttermittel zurückzuführen. Auch die umfangreiche Verwendung der technischen Fette in der Industrie hat zu einer vermehrten Erzeugung angeregt.

Die angeführten Erzeugungs- bzw. Ernteziffern weisen auch gegenüber den Schätzungen im Jahre 1924 fast durchweg Zunahmen auf. Besonders beachtenswert ist außer den großen Steigerungen der Ziffern für Baumwollsamen (Schätzung 1928 8600000 *t* gegenüber 1924 7150000 *t*) sowie für Erdnüsse (Schätzung 1928 3000000 *t* gegenüber 1924 2000000 *t*) das Wiederauftreten Rußlands mit

[1] Bearbeitet von DR. ERNST GEIRINGER, Wien.

Sonnenblumenöl auf dem Weltmarkte, ferner die neuerdings bedeutende Zunahme der asiatischen Sojaölproduktion, durch die vielfach andere Ölsorten für technische Zwecke und für die Verarbeitung zu Speisezwecken in Europa verdrängt wurden. Allerdings war in dieser Beziehung gerade im Jahre 1928 insofern eine Änderung festzustellen, als die Sojaölimporte immer mehr durch Importe von Sojabohnen ersetzt wurden, da infolge der Verwendung von Kunstdünger in China und Japan die Verwertung von Sojakuchen für die dortige Landwirtschaft entfällt und damit die Rentabilität der Ölproduktion angesichts der rückständigen Einrichtung der östlichen Fabriken nicht mehr gegeben erscheint.

An den wichtigsten importierten Saaten hatten die größten europäischen Produktionsländer im Jahre 1927 ungefähr folgenden Anteil:

Mengen in 1000 engl. *t*.

	England	Deutschland	Frankreich	Holland	Dänemark	Italien
Baumwollsamen . . .	536,6	32,5				
Kopra	53,5	185,5	154,3	135	51	
Palmkerne	184	269	17	17	14	
Erdnüsse	49	415,5	545	84	12	88
Leinsaat	352,5	372,9	182,9	365	14	58
Sojabohnen	83	567		10	158	
Rapssaat	8,5	23,5		6,5		56[1]

[1] Auf Grund noch nicht überprüfter Schätzungen wurden in den letzten Jahren nach Italien jährlich rund 250 000 *t* Sojabohnen eingeführt.

Zur besseren Klarheit über die wirtschaftliche Bedeutung der oben angeführten Ziffern seien im nachstehenden die beiläufigen Preisgrenzen gegeben, in denen sich die verschiedenen Ölsaaten und -früchte in den letzten 3 Jahren hielten:

	In engl. £ per engl *t*		In engl. £ per engl. *t*
Baumwollsamen . .	9–13	Erdnüsse	16–26
Sojabohnen . . .	11–14	Kopra	25–30
Leinsaat	15–25	Palmkerne	19–22

Literatur: K. H. BAUER, Chemische Technologie der Fette und Öle. Berlin 1928. – BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1908. – G. BORNEMANN, Die fetten Öle des Pflanzen- und Tierreiches. Weimar 1889. – A. GRÜN, Analyse der Fette und Wachse. Berlin 1925. – HANSA-MÜHLE G. M. B. H., Die rationalisierte Ölsaatenverarbeitung als Wirtschaftsfaktor für Deutschland. Hamburg 1927. – G. HEFTER, Technologie der Fette und Öle, Bd. I und II. Berlin 1906 und 1908. – D. HOLDE, Kohlenwasserstofföle und Fette. Berlin 1925. – J. LEWKOWITSCH, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig. – Derselbe, Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie. – K. LÖFFL, Technologie der Fette und Öle. Braunschweig 1926. – J. MARCUSSON, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette. Halle 1911. – P. POLLATSCHEK, Die Raffination der Öle und Fette. Stuttgart 1927. – C. SCHÄDLER, Technologie der Fette und Öle des Pflanzen- und Tierreiches. Berlin 1892. – C. STIEPEL, Chemische Technologie der Öle, Fette, Wachse u. s. w. Leipzig 1911. – UBBELOHDE-HELLER, Handbuch der Öle und Fette, I. Bd. Leipzig 1929. – UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, II. Bd. Leipzig 1920. – F. ULZER und J. KLIMONT, Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. Berlin 1906. – Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, E. V. Berlin. Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie. Stuttgart 1927. *A. Eisenstein.*

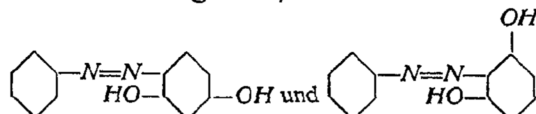
Fettfarbstoffe sind in Wasser unlöslich und dienen zu Spritlacken und zum Färben von Fetten und Ölen. Es sind im Handel:

Von *Geigy*: Fettbraun Nr. 1; Fettgelb extra *konz.*, G; Fettrot B, R, T; Fettscharlach G.

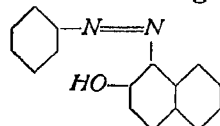
Von der *I. G.*: Fettbordeaux 0 Stücke; Fettbraun 39 123 Stücke; Fettgelb AP, G besonders rein, R.

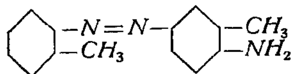
Von der *Ciba*: *a)* Die Azofarbstoffe:

Fettorange 3 A, 1875 von BAEYER und JÄGER hergestellt, aus diazotiertem Anilin und Resorcin; rein rote Nadeln, im Handel als braunes Pulver, in Alkohol leicht löslich.

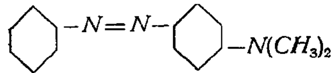


Fettorange 4 A aus Anilin, diazotiert und gekuppelt mit β-Naphthol. Ziegelrotes Pulver, in Alkohol löslich.

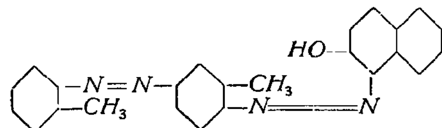




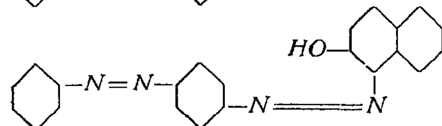
Fettorange 4 G, das 1877 von NIETZKI erfundene Aminoazotoluol. Es wird durch Diazotieren von o-Toluidin, Kuppeln mit o-Toluidin und Erwärmen des gebildeten o-Diazoaminotoluols mit salzsaurem o-Toluidin dargestellt. Es dient zum Färben von Lacken und Fetten, z. B. Margarine, und wird zur Anregung der Hautbildung auf Wundflächen empfohlen.



Fettorange R, 1876 von WITT, 1877 von GRIESS hergestellt aus diazotiertem Anilin, gekuppelt mit Dimethylanilin.



Fettponceau 4 B aus o-Aminoazotoluol und β-Naphthol; wird auch im Kattundruck aus den Komponenten auf der Faser erzeugt.



Fettrot R, 1879 von GRÄSSLER und NIETZKI hergestellt aus Aminoazobenzol und β-Naphthol. *D. R. P.* 16483.

Fettscharlach G.

b) Die Basen basischer Farbstoffe:

Fettblau B und 4 R von Viktoriablau B und 4 R; -gelb A von Auramin (Bd. I, 805); -indulin R von Indulin R; -nigrosin B von Nigrosin B; -rot A von Rhodamin B; -schwarz CL von Nigrosin CL und -violett A von Methylviolett B.

Ristenpart.

Fettgas s. Ölgas.

Fettsäuren, im technischen Sinne, ist ein Sammelname für die aus natürlichen Fetten gewonnenen Säuren. Die gesättigten Fettsäuren sind Homologe der Essigsäure und entsprechen der Formel $C_nH_{2n}O_2$. Die höheren Homologen sind farblose, gut krystallisierende, wasserunlösliche Stoffe; die niederen Homologen mit kürzerer Kohlenstoffkette sind mehr oder weniger wasserlöslich, und noch die Laurinsäure mit 12 Kohlenstoffatomen zeigt eine nicht zu vernachlässigende Löslichkeit im heißen Wasser. Von wesentlicher technischer Bedeutung sind die Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, und die Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, deren Mischung das technische Stearin bildet. Auch höhere Fettsäuren kommen in technischen Fetten vor, z. B. die Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, und die Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$.

Die ungesättigten Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ kommen sowohl in tierischen Fetten wie in zahlreichen Pflanzenölen vor. Ihr wichtigster Vertreter ist die Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, die bei 4° erstarrt. Stereoisomer mit ihr ist die Elaidinsäure vom *Schmelzp.* 44°. Eine isomere Form der Ölsäure ist die Isoölsäure vom *Schmelzp.* 44—45°, die im Destillatstearin vorkommt. Noch höher ungesättigte Fettsäuren bilden den Hauptbestandteil der trockenen Öle und der Trane. Der wichtigste Repräsentant der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ ist die Linolsäure, welche ebenso wie die der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ angehörige Linolensäure im Leinöl vorkommt. Beide Säuren besitzen 18 Kohlenstoffatome, ebenso die Clupanodonsäure, welche der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$ angehört und ein wichtiger Bestandteil der Fischtrane ist. Eine weitere Gruppe technisch wichtiger Säuren bilden die Oxysäuren. Die Ricinolsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, eine Oxyölsäure, ist der Hauptbestandteil des Ricinusöls. Oxystearinsäure entsteht durch Anlagerung von Schwefelsäure an Ölsäure und Wiederabspaltung der Schwefelsäure. Geringe Mengen von Oxysäuren kommen in allen durch Oxydation veränderten Fetten vor. Bei der Oxydation höher ungesättigter Säuren entstehen Oxysäuren mit mehreren Hydroxylgruppen.

Historisches. CHEVREUL, dem wir die Aufklärung des chemischen Charakters der Fettsäuren verdanken (Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, Paris 1823), war auch der erste, der Fettsäuren für technische Zwecke herzustellen versuchte. Einen wirtschaftlichen Nutzen hat er aber von den Patenten, die er zusammen mit GAY-LUSSAC nahm, nicht gehabt. Mit vollem

wirtschaftlichen Erfolge wurde die Fettspaltung erst 1833 von DE MILLY und MOTARD durchgeführt. Sie verseiften die Fette zunächst in geschlossenen Gefäßen unter Druck, später im offenen Gefäß mit äquivalenten Mengen Kalk. Man verwendete einen bedeutenden Kalküberschuß und benutzte z. B. statt der berechneten 10% für die Verseifung von Talg 14–15% Kalk. Die gebildete Kalkseife wurde gemahlen und mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedenen Fettsäuren durch Waschen gereinigt. Eine rationelle Gewinnung des Glycerins wurde in jenen ersten Zeiten der Fettspaltung nicht vorgenommen. 1851 fand dann DE MILLY, daß man mit wesentlich geringeren Kalkmengen auskam, als dem Äquivalentverhältnis entsprach, wenn man zu dem ursprünglichen Verfahren der Verseifung unter Druck zurückkehrte. Er verwendete 3% Kalk vom Fettgewicht und spaltete bei 8 *Atm.* Druck. Der für dieses Verfahren von ihm verwendete Apparat entsprach bereits im Prinzip den heutigen Autoklaven, deren Bau- und Verwendungsweise weiter unten besprochen wird. Die Autoklavenspaltung mit 2–3% Kalk ist neben der Schwefelsäureverseifung Jahrzehnte hindurch das einzige für die Praxis wirklich bedeutungsvolle Verfahren geblieben. Zahlreiche Erfinder versuchten im Laufe der Jahre, durch besondere Formgebung, Rührvorrichtungen oder Zirkulationsvorrichtungen die Leistung der Autoklaven zu steigern, doch ist man im allgemeinen bei der ursprünglichen einfachen Form geblieben, wie sie auf S. 259 beschrieben wird.

Als prinzipiell neu waren die Bestrebungen zu betrachten, die Fette unter Umgehung eines Zusatzes von basischen oder sauren Agenzien durch die ausschließliche Wirkung hochgespannten Wasserdampfes zu zerlegen. Diese Versuche gehen auf die Entdeckung von TILGHMAN und BERTHELOT (1854) zurück, daß bei einer Temperatur von 180–200° das Wasser allein die Fette zu hydrolysieren vermag. Das Verfahren, das bis dahin nicht zu praktischen Resultaten geführt hatte, ist neuerdings von BÖHM (*Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind.* **1920**, 798) wieder aufgenommen und praktisch durchgeführt worden.

Von großer technischer Bedeutung wurde anfangs der vierziger Jahre die Verseifung der Fette mit *konz.* Schwefelsäure, über welche schon Beobachtungen von ACHARD aus dem Jahre 1777 vorlagen. 1836 hat FRÉMY diese Reaktion näher aufgeklärt, und bereits 1840 versuchten GEORGE GWYNNE und GEORGE DELIANSON CLARK, das Verfahren technisch auszunutzen. Die Schwefelsäureverseifung führte dann auch sehr bald zur Einführung der Fettsäuredestillation, da die durch saure Spaltung erhaltenen Fettsäuren ohne nachfolgende Reinigung nicht verwendungsfähig waren. Im Laufe der Zeit wurden für die Schwefelsäureverseifung zahlreiche Ausführungsformen angegeben, die sich hinsichtlich Art der Durchmischung, Menge der Schwefelsäure, Temperatur und Dauer der Einwirkung unterschieden. Die saure Verseifung der Neutralfette wird heute kaum noch ausgeführt, weil die Fettverluste dabei immerhin bedeutend sein können und das erhaltene Glycerin minderwertig ist. Dagegen ist sie in Verbindung mit dem Autoklavenverfahren oder ähnlichen Verseifungsverfahren unter der Bezeichnung gemischtes Verfahren von gewisser Bedeutung geblieben. Bei diesem Verfahren wird nicht das Neutralfett direkt mit Schwefelsäure behandelt, sondern die aus dem Autoklaven kommende Fettsäure, welche als Saponifikatfettsäure bezeichnet wird und stets noch mehrere Prozent Neutralfett enthält.

Eine moderne Ausführungsform der sauren Verseifung ist das Verfahren von TWITCHELL, bei welchem die destruktive Wirkung der *konz.* Schwefelsäure auf die Fette vermieden wird und lediglich die die Spaltung katalytisch fördernde Wirkung der Wasserstoffionen der Säure ausgenutzt wird.

Als jüngstes Fettspaltungsverfahren sei schließlich die fermentative Fettspaltung genannt, bei welcher die Zerlegung der Fette durch die Wirkung einer pflanzlichen Lipase unter Mitwirkung eines das Enzym aktivierenden anorganischen Salzes erfolgt.

Die Fettspaltung. Für die Gewinnung der technischen Fettsäuren gibt es folgende Verfahren:

1. Fettspaltung unter Druck (Autoklavenverfahren); 2. Fettspaltung durch Schwefelsäure; 3. Fettspaltung nach dem TWITCHELL-Verfahren; 4. Fettspaltung durch Fermente.

Da die Spaltung mit Schwefelsäure nur noch in Verbindung mit einem anderen Verfahren angewandt wird, wird sie in dieser Form im Anschluß an das Autoklavenverfahren als „gemischtes Verfahren“ beschrieben.

1. Fettspaltung unter Druck.

Nach diesem sog. Autoklavenverfahren werden die vorgereinigten Fette und Öle mit Wasser unter Zusatz geringer Mengen der Oxyde von Zink, Calcium oder Magnesium unter Druck erhitzt und die gebildeten Seifen dann zersetzt.

Vorbereitung der Fette zur Spaltung. Die im Handel befindlichen Öle und Fette sind in der Regel durch Eiweißstoffe, Schleimstoffe, mechanisch beigemengten Schmutz u. s. w. verunreinigt. Diese Stoffe bräunen das Fett und verursachen starkes Schäumen; auch verlangsamen sie die Spaltung, drücken den Spaltungsgrad herab und bewirken durch Bildung hartnäckiger Emulsionen eine mangelhafte Trennung von Fettsäure und Glycerinwasser. Auf diese Weise entstehen beträchtliche Glycerinverluste; ferner erleiden die aus unreinen Fetten stammenden Fettsäuren bei der Destillation Zersetzungen unter starker Teerbildung.

Eine sorgfältige Vorreiniguug ist daher eine wesentliche Voraussetzung für eine gute Fettspaltung. Man benutzt für die Reinigung einen zylindrischen, innen verbleiten Kessel mit konischem Unterteil, der mit einer offenen und einer geschlossenen Bleischlange versehen ist. Das aus den Behältern entleerte Fett wird zunächst durch Absitzenlassen von mechanischen Verunreinigungen getrennt; dann erfolgt die Raffination, die gewöhnlich mit Schwefelsäure vorgenommen wird. Die Menge der Schwefelsäure und die Temperatur hängen von der Natur des Ausgangsmaterials ab. Man sucht mit möglichst wenig Schwefelsäure und einer möglichst niedrigen Temperatur auszukommen. Wesentlich ist eine innige Durchmischung. Relativ reine Fette, z. B. Palmkernöl, Cocosöl, reiner Talg, amerikanisches Cottonöl, werden lediglich mit etwas verdünnter Schwefelsäure mit offenem Dampf erwärmt. Die Temperatur soll dabei nicht über 70^0 steigen. Nach $^1/_2{}^h$ wird das Säurewasser abgezogen und die Säure mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Bei Leinöl und Holzöl ist eine energischere Vorreinigung nötig. Man krückt in diesem Falle das Öl unter gelinder Erwärmung in einem verbleiten Behälter mit 1—2% Schwefelsäure von 60^0 *Bé* durch und läßt die Masse über Nacht stehen, darauf wird die Säure mit Wasser ausgewaschen. Bei der Reinigung von Tranen mit Schwefelsäure tritt sehr leicht eine Bräunung des Fettes ein; man raffiniert daher zweckmäßiger mit 1—2% Salz bzw. schwefelsaurer Tonerde. Schwer zu raffinieren sind Nachschlagöle, tierische Abfallfette und Sulfuröl. Infolge ihrer großen Unreinheit bilden sie beim Kochen mit Dampf überaus dauerhafte Emulsionen, welche durch Behandlung mit 2—5% Schwefelsäure von 60^0 *Bé* getrennt werden müssen. Nach Abziehen des Sauerwassers wird mit geschlossener Dampfschlange auf 80^0 gebracht und unter Durchrühren mit Preßluft trockene schwefelsaure Tonerde über das Fett gestreut. Die Verunreinigungen scheiden sich dabei als Schaum ab, nach dessen Entfernung nochmals mit Wasser oder stark verdünnter Schwefelsäure ausgekocht wird. Sehr dunkle tierische Abfallfette werden vor der Spaltung mit $^1/_2$% Bichromat und verdünnter Schwefelsäure gebleicht. Kurz erwähnt sei das *D. R. P.* 251848 von A. ROST, welcher Emulsionen durch Zugabe von 0,3% Formaldehyd trennt.

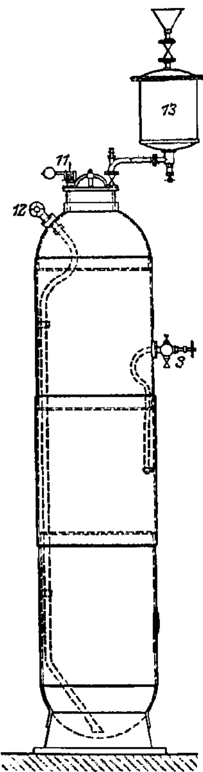


Abb. 95. Autoklav von P. DINCKELS & SOHN, Mainz.

Sehr zweckmäßig ist es in den meisten Fällen, die Fette vor der Raffination mit Schwefelsäure mit Bleicherde zu behandeln. Ein sehr großer Teil der kolloiden Stoffe, die die Spaltung stören oder die Qualität der Säuren beeinflussen, wird von der Bleicherde adsorbiert und unschädlich gemacht. Bei der Bleichung dunkler Fette werden nach *D. R. P.* 391553 von *Merck* durch Wasserstoffsuperoxyd in Konzentrationen von 30—60% sehr gute Resultate erzielt. Durch *D. R. P.* 413851 von A. JÜRGENS Margarinefabriken ist die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd von 15—30% geschützt.

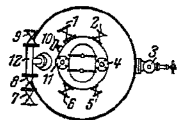


Abb. 96. Kopf eines Autoklaven. *1* Öleintritt; *2* Entlüftungsventil; *3* Probenehmer; *4* Spaltmitteleintritt; *5* Abblaseventil; *6* Ausblaseventil; *7* Rückschlagventil; *8* Dampfventil; *9* Ölaustritt; *10* Manometer; *11* Sicherheitsventil; *12* Druckrohr. *13* Spaltmittelbehälter.

Die für die Fettspaltung gebrauchten Autoklaven sind Zylinder mit einem Fassungsraum von 4500 *l*, in welchen das Fett in Chargen von etwa 2500 *kg* gespalten wird. Boden und Kopf bestehen aus halbkugelförmigen Kalotten. Als Material wurde früher Kupfer in einer Mantelstärke von 18—21 *mm* verwendet. Jetzt werden auch schmiedeeiserne Kessel mit Kupferauskleidung oder Gußeisenfutter und Kessel aus Gußeisen gebaut. Da Gußeisen dunkle Färbungen hervorruft, kann es nicht verwendet werden, wenn die Fettsäuren ohne Destillation weiter verarbeitet werden sollen. Die Abb. 95 zeigt einen Autoklaven in Außenansicht, die Abb. 96 die Anordnung der Armaturen am Kopf des Autoklaven. Die Durchmischung des Autoklaveninhalts erfolgt mit Dampf, welcher durch

ein langes, an der Wand des Autoklaven bis zum Boden heruntergeführtes Rohr von 50 *mm* lichter Weite, welches am Kopf in den Autoklaven eintritt, eingeleitet wird. Kugelförmige Autoklaven, wie sie von LÉON DROUX empfohlen worden sind, werden in Italien und Frankreich bisweilen angewendet. Sie bieten ein Optimum der Beanspruchung der Wände durch den Druck und ein Minimum wärmeabstrahlender Oberfläche.

Ausführung der Spaltung. Das Öl wird in den Autoklaven gepumpt und nun das Spaltmittel zugegeben. An Stelle des ursprünglich benutzten Kalks bedient man sich heute in der Regel des Zinkoxyds, weniger häufig der Magnesia. Diese Basen haben dem Kalk gegenüber den Vorteil, lösliche Sulfate zu bilden, so daß beim Entfernen des spaltenden Oxyds aus der Fettsäure die Bildung eines unlöslichen Rückstandes, welcher stets Fett mitreißt, vermieden wird. Das zu verwendende Zinkoxyd braucht nicht besonders rein und hellfarbig zu sein; doch empfiehlt es sich, auf möglichste Arsenfreiheit zu halten und einen größeren Bleigehalt zu vermeiden, damit sich nicht bei der Zersetzung mit Säure größere Mengen von unlöslichem Sulfat bilden. Auch ein größerer Eisengehalt verschlechtert die Farbe des Spaltguts. Man setzt dem Zinkoxyd etwas Zinkstaub zu, welcher als Reduktionsmittel die Dunkelfärbung verursachenden Oxydationen verhindern soll. Auf 2500 *kg* Fett wendet man 12 *kg* Zinkoxyd und 2—5 *kg* Zinkstaub an, die entweder mit Wasser oder Neutralfett angerührt werden. Das Spaltmittel wird zugesetzt, nachdem das Öl im Autoklaven mit Dampf auf 50° vorgewärmt ist. Nun werden noch 1000 *l* Wasser zugegeben und dann das Dampfventil voll aufgedreht. Nach beendeter Verdrängung der Luft wird das Ausblaseventil geschlossen und der Autoklav langsam auf einen Druck von 6—8 *Atm.* gebracht. Dann wird das kleine Abblaseventil so weit geöffnet, daß ein die Durchmischung ermöglichender schwacher Dampfstrom den Autoklaven durchstreicht, wobei aber der Druck nicht unter 6 *Atm.* sinken darf. Die Masse bleibt nun 6—8^h unter Druck. Nach beendeter Spaltung wird die Reaktionsmasse durch ihren eigenen Druck in einen turmartigen Behälter abgeblasen, in welchem sich unten das Glycerinwasser absetzt, während sich oben die zinkseifehaltige Fettsäure abscheidet. Über die weitere Behandlung des Glycerinwassers s. Glycerin. Die Fettsäure wird in einen ausgebleiten Bottich ausgelassen und dort zur Zersetzung der Zinkseife mit verdünnter Schwefelsäure unter nicht zu starker Erwärmung gründlich durchgemischt. Nach Abziehen des Säurewassers und Nachwaschen der Fettsäure mit Wasser ist die Fettsäure gebrauchsfertig und kann entweder auf Seife verarbeitet werden oder durch Pressung in festes Kerzenmaterial (Stearin) und flüssiges Olein getrennt werden. Diese direkte Verarbeitung ist nur bei hellen Fetten möglich; dunkelgefärbte Fettsäuren müssen durch eine weitere Operation, die Destillation, nach ev. vorheriger Säuerung gereinigt werden. Wenn man die Fettsäuren nicht destillieren will, kann man sich mit einem Spaltungsgrad von 90—92% begnügen. Zur Destillation müssen die Fettsäuren aber bis zu 97—98% gespalten werden. Bei schwer spaltbaren Fetten kommt man dadurch zum Ziele, daß man in zwei Phasen arbeitet. Die erste Spaltung wird in diesem Falle nach 6^h unterbrochen, das Glycerinwasser durch frisches Wasser ersetzt und ohne Zugabe neuen Spaltmittels einige Stunden bei 6—8 *Atm.* weitergespalten.

A. WELTER ist durch *D. R. P.* 424 764 ein Verfahren geschützt worden, das darin besteht, daß in der zweiten Phase bis zu 1% Ätznatron oder Seife zugesetzt wird. Hierdurch soll eine Spaltung von über 99% erreicht werden.

In neuester Zeit hat BÖHM die in den Fünfziger Jahren gemachten Versuche wieder aufgenommen, die Hydrolyse der Fette ohne Spaltmittel durchzuführen. Nach dem *Ö. P.* 81046 wird in 2^h eine Spaltung von 97% erreicht, wenn in einem Autoklaven das Fett unter Ausschluß von Luft bei 200° und etwa 35 *Atm.* Druck durch ein schnell laufendes Rührwerk mit Wasser innig gemischt wird. Wenn die apparativen Schwierigkeiten des Verfahrens glatt gelöst werden können, ist das Verfahren eine ideale Lösung des Spaltprozesses.

Eine eigenartige Durchführung der Spaltung wird im *D. R. P.* 421 438 von V. GRAUBNER angegeben. Das Verfahren schaltet den Spaltprozeß in folgender Weise in die Herstellung von Ammonsulfat, d. h. in die Vereinigung von Ammoniak und Schwefelsäure, ein. Das Fett wird mit äquivalenten Mengen Ammoniak verseift, das Glycerinwasser entfernt und dann die Ammoniumseife mit Schwefelsäure zersetzt.

Die Kalkulation des Autoklavenverfahrens ist stark abhängig von der Größe der Anlage. Die Spaltungskosten pro 100 *kg* Fett schwanken zwischen M. 2,30 und M. 4,00.

Da die Triglyceride stufenweise abgebaut werden, so enthält die technische Fettsäure in der Regel noch niedere Glyceride, welche beim Waschen mit Schwefelsäure weiter gespalten werden. Das entstehende Glycerin geht in das Sauerwasser welches auch diejenigen Glycerinmengen aufnimmt, welche durch mangelhaftes Absetzen des Glycerinwassers im Trennungsbehälter in der Fettsäure verblieben sind. KELLNER (*D. R. P.* 208 806) schlägt deshalb vor, aus dem Sauerwasser das Metalloxyd als Carbonat abzuscheiden und das Glycerin aus dem neutralisierten Filtrat durch Eindampfen zu gewinnen (vgl. auch KELLNER, *Chem.-Ztg.* 33, 113 [1909]).

Abb. 97 zeigt eine von der Firma PETER DINCKELS & SOHN, Mainz, ausgeführte Autoklaven-Fettspaltungsanlage nebst Vorrichtung zur Reinigung und Eindampfung des Glycerins.

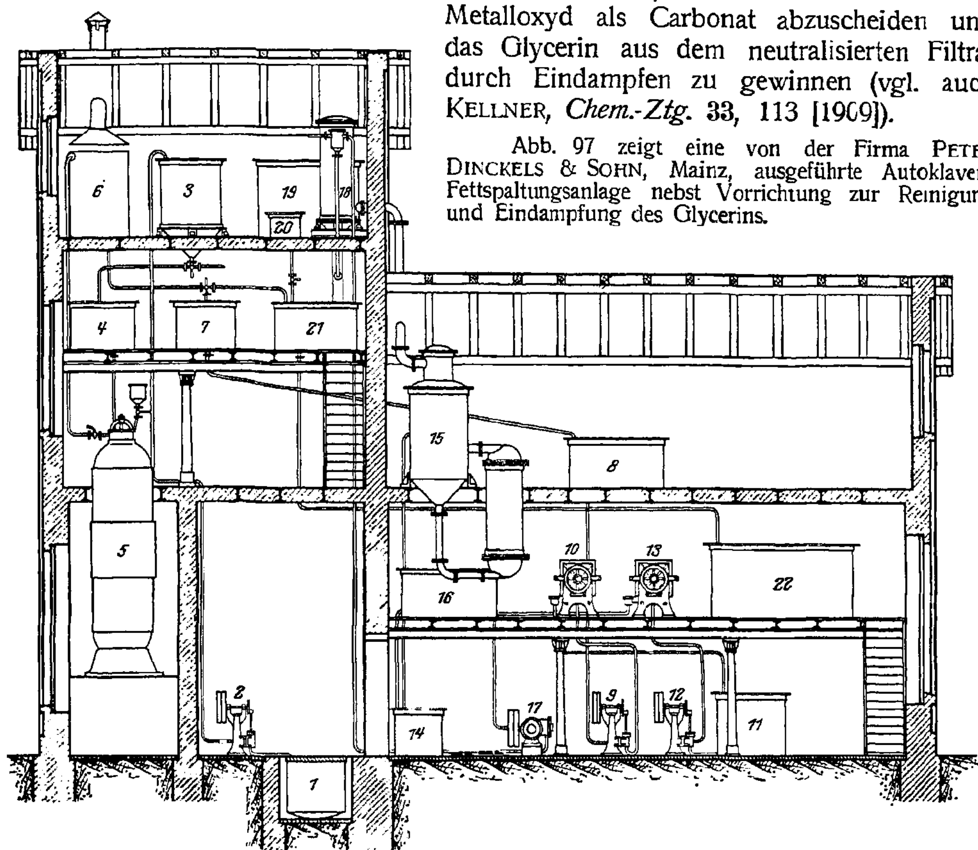


Abb. 97. Fettspaltungsanlage der RHEINISCHEN MASCHINEN- UND APPARATEBAUANSTALT PETER DINCKELS & SOHN, Mainz, nach dem Autoklavensystem.

1 Ölausblasebehälter
2 Ölpumpe
3 Ölvorreiniger
4 Ölbehälter
5 Autoklav
6 Ausblasegefäß
7 Absetzgefäß
8 Glycerinwasser-Vorreinigung
9 Preßpumpe
10 Filterpresse
11 zweite Glycerinwasser-Vorreinigung
12 Preßpumpe
13 Filterpresse
14 Einziehreservoir
15 Vakuumverdampfer
16 Glycerinreservoir
17 Luftpumpe
18 Kondensator
19 Kühlwasserreservoir
20 Schwefelsäurereservoir
21 Zersetzungsreservoir
22 Fettsäurereservoir

2. Gemischtes Verfahren.

Die Spaltung der Fette mit Schwefelsäure, die bei ihrer Einführung einen großen technischen Fortschritt bedeutete, ist jetzt durch andere Verfahren derart überholt worden, daß sie heute nur noch in Verbindung mit einem anderen Verfahren (Autoklaven- oder TWITCHELL-Verfahren) als „gemischtes Verfahren" angewandt wird, wenn man eine besonders hohe Ausbeute an festen Fettsäuren erhalten will. Der Mechanismus der Schwefelsäureverseifung ist noch nicht restlos geklärt. Als feststehend kann gelten, daß eine Anlagerung von Schwefelsäure an die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren stattfindet, wobei Schwefelsäureester der entsprechenden Oxyfettsäuren entstehen. Diese meist als Sulfofettsäuren nicht ganz richtig bezeichneten Stoffe besitzen in hohem Maße die Fähigkeit, das Fett

mit Wasser in Emulsion zu bringen. Beim Einleiten von Dampf bietet das emulgierte Fett seiner spaltenden Wirkung eine große Oberfläche dar, wobei der Spaltungsvorgang durch die anwesende Schwefelsäure katalytisch gefördert wird. Die sog. Sulfofettsäure zerfällt hierbei ebenfalls allmählich in Oxyfettsäure und Schwefelsäure. Es ist ferner anzunehmen, daß auch gesättigte Glyceride, wie Versuche am Trilaurin gezeigt haben, ein loses Additionsprodukt mit Schwefelsäure bilden. Über den härtenden Einfluß der Acidifizierung, welcher auf der Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäure beruht, gibt folgende Tabelle von EISENSTEIN und ROSAUER Auskunft, welche Versuche an einer Fettsäure betrifft.

Einfluß der Acidifikation auf die Zusammensetzung einer Fettsäure.

	Vor der Acidifizierung		Nach der Acidifizierung	
	Rohfett (in %)	auf Reinfett berechnet (in %)	Rohfett (in %)	auf Reinfett berechnet (in %)
Stearin- und Palmitinsäure	52,05	54,41	60,30	61,56
Ölsäure	28,52	29,81	23,48	23,97
Oxysäuren	0,98	1,02	1,74	1,78
γ-Stearolacton	1,54	1,61	9,18	9,37
Neutralfett	12,23	12,79	3,01	3,07
Unverseifbares	0,34	0,36	0,24	0,25
Wasser	3,37	–	1,70	–
Schmutz	0,97	–	0,35	–
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die saure Spaltung der Fette wird in folgender Weise durchgeführt. Das Neutralfett wird zunächst nach dem Autoklavenverfahren oder nach TWITCHELL bis zu 90% gespalten, wobei man ein ziemlich hochwertiges und reines Glycerin erhält. Die entstandenen Saponifikatfettsäuren werden nun getrocknet. Die Trocknung erfolgt in verbleiten Eisengefäßen oder in Kupfergefäßen. Wegen des Schäumens der Fette beim Trocknen nimmt man hohe Bottiche. Zur Heizung dienen geschlossene Heizschlangen aus gezogenem Kupferrohr, deren Windungen flach in einer Ebene spiralförmig am Boden des Bottichs verlaufen oder nach Art einer Kühlschlange bis zu $^1/_4$ der Bottichhöhe ansteigen. Letztere haben den Vorteil, daß das Fett weniger leicht überschäumt. Das Fett wird dann in geeigneten Rührwerken mit der Säure vermischt, nachdem es so lange bei 115° getrocknet ist, bis der Schaum an der Oberfläche verschwunden ist. Die Säuerung selbst wird bei Temperaturen zwischen 105 und 120° vorgenommen; je nach der Art des Apparats dauert die Säuerung 20′ bis 2^h. Die verwendete Schwefelsäuremenge beträgt im allgemeinen 3—4%. Die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure entspricht im allgemeinen einem *spez. Gew.* von 1,82—1,84. Bei den Apparaten, welche für den Zulauf der *konz.* Schwefelsäure in die Säuerungsgefäße dienen, sollen Hähne oder Ventile möglichst vermieden werden und statt ihrer besser bewegliche Heber oder in den Boden eingesetzte Stopfen mit Stabführung benutzt werden. Die Säuerungsgefäße sind mit einem Rührwerk und einem Dunstabzug versehen, bestehen aus Gußeisen und sind innen verbleit.

Durch die Schwefelsäure wird die Masse allmählich dunkel gefärbt, wird violett und schließlich schwarz. Das Ende der Operation ist gewöhnlich daran zu erkennen, daß eine auf einer Glasplatte erstarrende Probe eine schön strahlige Krystallisation zeigt. Nach beendeter Säuerung wird das Reaktionsgemisch in ausgebleite Waschbottiche abgelassen und darin unter Einleiten von offenem Dampf und ev. auch noch von Preßluft mit Wasser ausgewaschen. Die erste Waschung beansprucht etwa 4^h. Sollte infolge hartnäckiger Emulsionsbildung beim Waschen das Absetzen des Wassers nur schwierig vor sich gehen, so kann man etwas schwefelsaure Tonerde zusetzen. Es ist erforderlich, die Schwefelsäure aus der Fettsäure gründlich

auszuwaschen, da sonst bei der nachfolgenden Trocknung für die Destillation in den Trockengefäßen Oxydationsvorgänge unter Bildung schwefliger Säure eintreten.

Durch die Säuerung wird nicht nur eine vollkommene Spaltung erzielt, sondern auch die Ausbeute von festen Fettsäuren erhöht. Der letzte Effekt ist für die Stearinindustrie von ausschlaggebender Bedeutung. Die Farbe der Fettsäure wird allerdings bei der Säuerung so ungünstig beeinflußt, daß stets eine nachfolgende Destillation erforderlich wird. Trotzdem werden die hierdurch bedingten Kosten durch die Mehrausbeute an festem Kerzenmaterial reichlich kompensiert. Nach HALLER wurden in einer französischen Stearinfabrik bei reinem Saponifikationsverfahren nur 50—52% Stearin neben 43—45% Olein gewonnen, während mit dem gemischten Verfahren 60—62% Stearin und 32—34% Olein erzielt wurden.

3. Die Fettspaltung nach TWITCHELL.

Bei der sauren Spaltung der Fette wird durch die Einwirkung der *konz.* Schwefelsäure, besonders bei Anwendung kleiner Schwefelsäuremengen, die Spaltung nur eingeleitet und nicht quantitativ durchgeführt. Die vollständige Spaltung findet erst bei der nachfolgenden Waschung durch die Einwirkung von Wasserdampf statt. Die Erkenntnis dieses Spaltungsverlaufs bildet die Grundlage des TWITCHELL-Verfahrens, bei welchem die Fette in eine feine Emulsion gebracht werden, in welcher sie der spaltenden Wirkung des Wasserdampfes eine große Oberfläche bieten, wobei die Spaltung durch die katalytische Wirkung von Wasserstoffionen eine angemessene Beschleunigung erfährt. Als Emulsionsbildner dient das sog. TWITCHELL-Reagens, welches in seiner Wirksamkeit dem bei der sauren Spaltung gebildeten Schwefelsäureester der Oxystearinsäure entspricht. Während dieser Ester aber selbst relativ schnell der Spaltung durch Wasserdampf unterliegt und daher nur bei Anwendung größerer Mengen ausreichend wirksam ist, ist das TWITCHELL-Reagens ein recht beständiger Körper und bildet schon bei Anwendung kleiner Quantitäten eine recht dauerhafte Emulsion. Das Verfahren nach TWITCHELL war durch das im Jahre 1913 erloschene *D. R. P.* 114491 geschützt. Gemäß diesem erfolgt die Zerlegung von Fetten bzw. Ölen in Glycerin und Fettsäuren dadurch, daß eine Verbindung der Schwefelsäure mit einer Fettsäure und einem Körper der aromatischen Reihe (also eine aromatische Sulfofettsäure) dem Gemisch von Fett bzw. Öl und Wasser zugesetzt wird, worauf durch Erhitzen der Mischung in offenen Gefäßen die Zersetzung des Fettes bzw. Öles vor sich geht. Nach Angaben der Patentschrift wird das Reagens hergestellt durch Mischung einer Fettsäure, z. B. Handelsölsäure, mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Naphthalin, in etwa molekularen Verhältnissen, Sulfurierung des Gemisches mit Schwefelsäure und Auswaschen der überschüssigen Schwefelsäure mit Wasser. TWITCHELL bezeichnet die so erhaltenen Körper als „aromatische Sulfofettsäure".

Nach Seifenfabrikant **1914**, 182, ergab das Reagens folgende Analysenwerte: Säurezahl 190, Jodzahl 1,9, Gesamtschwefelsäure 15,4%, freie Schwefelsäure 8,8%, Wasser und flüchtige Stoffe 19,7%, eigentliches Reagens 52,5%, feste Fettsäuren 23,0%. Die Handelsware scheint in ihrer Zusammensetzung zu schwanken.

Nach Ablauf des ersten Patents sind eine Reihe von Fettspaltern hergestellt worden, die aromatische oder hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Spaltgeschwindigkeit sowie die Farbe der Fettsäuren sind gegenüber dem ursprünglichen TWITCHELL-Reaktiv ganz erheblich verbessert worden. Augenblicklich befinden sich von dieser Kategorie von Spaltern folgende im Handel: Pfeilringspalter (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE, Charlottenburg), wird anscheinend nach Angabe des *E. P.* 749 [1912] hergestellt durch Sulfurierung eines Gemisches von hydriertem Ricinusöl und Naphthalin (vgl. auch F. GOLDSCHMIDT, *Seifensieder-Ztg.* **1912**, 845); Divulson (*I. G.*), früher Idrapidspalter (*Riedel*), ist Oktohydroanthracensulfosäure.

Durch *D. R. P.* 264785 ist G. PETROFF ein Fettspalter geschützt, der aus Sulfosäuren von Mineralölen besteht. Nach diesem Verfahren werden die sulfurierten Kohlen-

wasserstoffe mit Alkohol oder Aceton od. dgl. extrahiert, während sie aus der sich absetzenden Abfallsäure mit Naphthadestillaten ausgezogen und aus diesen wiederum mit Alkohol oder Aceton isoliert werden. Das *D. R. P.* 271 433 von PETROFF betrifft die Auswaschung der sulfurierten Kohlenwasserstoffe mit kleinen Wassermengen und Reinigung des Extrakts mit Benzin. Die PETROFFschen Sulfosäuren kommen unter dem Namen „Kontaktspalter" in den Handel und haben sich infolge ihrer guten Wirksamkeit rasch eingeführt. Über die Spaltung mit „Kontaktspalter" vgl. MARGOLIS (Seifenfabrikant **1914**, 347, ferner *Seifensieder-Ztg.* **1914**, 842, 1087).

Ausführung der Spaltung nach TWITCHELL. Eine gute Vorreinigung der Fette ist bei diesem Spaltverfahren noch wesentlicher als bei der Autoklavenspaltung. Die Öle oder Fette werden im allgemeinen mit Schwefelsäure von 60° *Bé* in einem verbleiten Bottich unter Anwendung eines Dampfrührgebläses ausgewaschen. Man verwendet je nach der Art des Fettes $^1/_4$—2% Säure bei mäßiger Anfangstemperatur des Fettes (50—60°). Durch den Gebrauch des Dampfrührgebläses wird so viel Kondenswasser in das Gefäß gebracht, daß eine schädliche Wirkung der Schwefelsäure nicht eintreten kann. Man rührt $^1/_2$—1^h und läßt dann längere Zeit, am besten über Nacht, ruhig absitzen. Das saure Waschwasser wird darauf entfernt und das Fett, wenn nötig, noch einmal mit Wasser durchgewaschen. Die Spaltung wird in 2 Kochungen durchgeführt.

1. Kochung. In dem Spaltbottich werden das für den Ansatz benötigte Wasser, Spalter und Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Die Wassermenge richtet sich nach dem Glyceringehalt des Fettes und nach der Spaltermenge. Bei 0,5% Spaltermenge verwendet man 40% Wasser. Das Glycerinwasser soll während des Spaltprozesses niemals eine Konzentration von 20% überschreiten. Am Schluß der 1. Kochung soll das Verhältnis von Fettsäure zu Wasser wie 100:65 sein. Die Spaltermenge beträgt 0,5—1%, die Schwefelsäure die Hälfte der Spaltermenge, berechnet auf 60° *Bé* bei Verarbeitung normaler Rohstoffe. Nachdem das vorgereinigte Fett in das siedende Wasser gegeben ist, wird das Gemisch zum Wallen gebracht und dann der Dampf so weit gedrosselt, daß ein ruhiges Kochen gewährleistet ist. Der Fortgang der Spaltung wird durch Untersuchung von Proben festgestellt. Nach Erreichung eines Spalteffekts von 85—88% wird der Dampf abgestellt. Bei Zusatz von 0,5% Kontaktspalter wird dieser Spaltungsgrad in etwa 16^h erzielt, bei 1% in 8—10^h. Beim Arbeiten bei 130—140°, also unter Druck, verläuft die Spaltung in 1—2^h (*D. R. P.* 481 088 [1929], VEREINIGTE CHEM. WERKE, Charlottenburg).

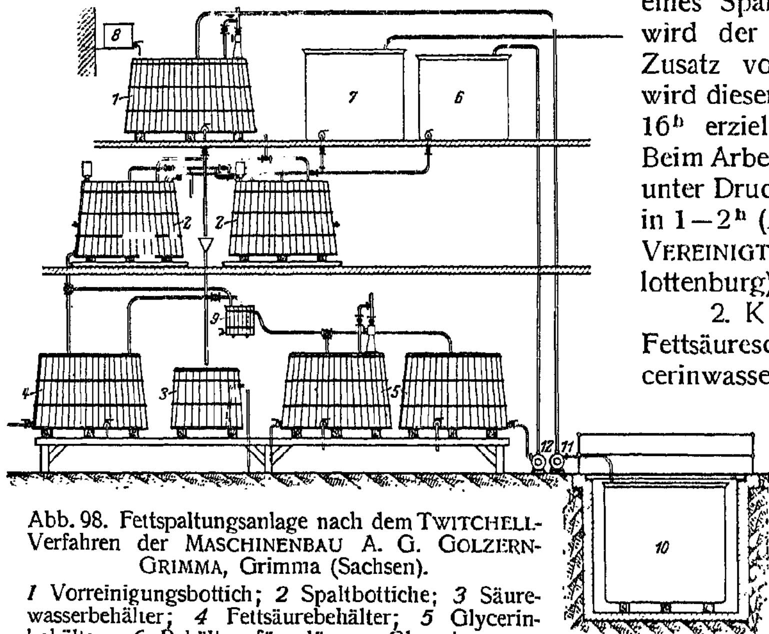


Abb. 98. Fettspaltungsanlage nach dem TWITCHELL-Verfahren der MASCHINENBAU A. G. GOLZERN-GRIMMA, Grimma (Sachsen).
1 Vorreinigungsbottich; *2* Spaltbottiche; *3* Säurewasserbehälter; *4* Fettsäurebehälter; *5* Glycerinbehälter; *6* Behälter für dünnes Glycerinwasser; *7* Behälter für Kondenswasser; *8* Behälter für Schwefelsäure; *9* Fettabscheider; *10* Fettbehälter; *11* Fettpumpe; *12* Glycerinwasserpumpe.

2. Kochung. Wenn die Fettsäureschicht sich vom Glycerinwasser getrennt hat, wird das Glycerinwasser abgezogen und 10 bis 12% Frischwasser zugegeben. Die Oberfläche der Fettschicht wird während der ganzen Zeit bedampft, weil die Fettsäure durch die Luft ver-

färbt werden könnten. Nun wird ohne Zusatz neuen Spaltmittels 3—6h weiter gekocht. Die 2. Kochung muß in jedem Falle vorgenommen werden. Denn sie dient nicht nur dazu, den Spaltungsgrad zu erhöhen, sondern auch dazu, das in der Fettsäure befindliche Glycerin, das sonst verlorengehen würde, herauszuwaschen. Das bei dieser 2. Kochung entstehende sehr schwache Glycerinwasser wird abgezogen und für den nächsten Ansatz von neuem verwendet, während die im Fett verbliebene Schwefelsäure und Sulfosäure durch Aufkochen mit etwas Bariumcarbonat neutralisiert wird. Das von der Fettschicht abgesetzte Wasser soll gegen Methylorange neutral sein. Erst wenn dies erreicht ist, soll man der Luft Zutritt zu der Fettsäure gestatten. Über die weitere Reinigung des Glycerinwassers s. Glycerin. Die Verluste an flüchtigen Fettsäuren, welche während der langen Spaltdauer durch das Durchleiten des Dampfes entstehen, sind minimal und fallen wirtschaftlich nicht ins Gewicht. Dagegen bedeuten die abstreichenden Dämpfe eine Geruchsbelästigung der Umgebung und müssen deshalb erforderlichenfalls zu ihrer Kondensation durch ein kupfernes wassergekühltes Schlangenrohr geleitet werden.

Abb. 98 zeigt ein schematisches Bild einer Fettspaltungsanlage nach TWITCHELL. Die Spaltkosten pro 100 *kg* Fett können mit etwa M. 1,50 angenommen werden bei 15% Verzinsung und Amortisation der Anlage.

Nachstehende Tabelle gibt einige Betriebsergebnisse von TWITCHELL-Fettspaltungen mit Kontaktspalter.

1. Von handelsüblichem Palmkernöl:

1. Kochung:	Spalterzusatz	0,5 %
	Schwefelsäurezusatz	0,25 %
	Wasserzusatz	40,00 %
	Spaltung in 12h	87,5 %
2. Kochung:	Wasserzusatz	15,00 %
	Spaltung nach weiteren 6h	91,4 %

Gesamtspaltdauer 18h; Spalteffekt 91,4%

2. Von handelsüblichem Leinöl:

1. Kochung:	Spalterzusatz	1,00 %
	Schwefelsäurezusatz	0,5 %
	Wasserzusatz	50,0 %
	Spaltung in 9h	88,7 %
2. Kochung:	Wasserzusatz	15 %
	Spaltung nach weiteren 4h	93,4 %

Gesamtspaltdauer 13h; Spalteffekt 93,4%

3. Von braunem Abfallfett (vorgereinigt mit 0,5% Schwefelsäure):

1. Kochung:	Spalterzusatz	1,6 %
	Schwefelsäurezusatz	0,8 %
	Wasserzusatz	50,0 %
	Spaltung in 8h	90,5 %
2. Kochung:	Schwefelsäurezusatz	0,1 %
	Wasserzusatz	20,0 %
	Spaltung nach weiteren 6h	96,47 %

Gesamtspaltdauer 14h; Spalteffekt 96,47%

4. Fettspaltung durch Fermente.

Das Vorkommen lipolytischer, d. h. fettspaltender, Enzyme im Tier- und Pflanzenreich ist den Physiologen bereits seit langem bekannt, ohne daß man den Versuch gemacht hätte, diese Enzyme technisch nutzbar zu machen. Von den tierischen Enzymen ist von besonderem Interesse das Enzym des Pankreas, dessen Benutzung zur Fettspaltung E. BAUR kürzlich vorgeschlagen hat (*Ztschr. angew. Chem.* **22**, 97 [1909]). Die pflanzlichen Lipasen wurden speziell von SIGMUND (*Monatsh. Chem.* **11**, 272 [1890]) studiert, welcher aber bei Benutzung zerriebener ölhaltiger Samen als Fettspaltungsmittel nur technisch vollkommen unzulängliche Spalteffekte erzielte. Erst CONNSTEIN, HOYER und WARTENBERG (*B.* **35**, 3988 [1902]) gelangten zu technisch brauchbaren Resultaten. Sie fanden nämlich, daß die Lipase des Ricinussamens zunächst eine sehr schwache Wirkung zeigt, daß aber die fettspaltende Wirkung, wenn man den ölhaltigen Samen sich überläßt, nach mehrtägigem Stehen sprungweise anwächst und die Fettspaltung dann mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit verläuft. Als Ursache dieses Verhaltens erkannten die genannten Autoren die Bildung kleiner Mengen wasserlöslicher Säure in dem Samen, welche die Lipase aktiviert. Setzt man von vornherein dem zu spaltenden Ansatz eine kleine Menge einer derartigen wasserlöslichen Säure zu, so verläuft die Spaltung von Anfang an mit technisch befriedigender Geschwindigkeit. Die von dem Samen gebildete Säure ist nach Untersuchungen von HOYER hauptsächlich Milchsäure neben kleinen Mengen von Kohlensäure und Essigsäure. Für eine bestimmte Menge von Samen bzw. Ferment zeigt eine scharf definierte absolute Menge von Säure ein Optimum der Spaltwirkung. Die Erscheinung wird besonders deutlich bei stark dissoziierten Säuren, z. B. Schwefelsäure, weniger scharf bei schwachen Säuren, z. B. Buttersäure. Dies deutet darauf hin, daß die Säure mit dem Samen bzw. der Lipase in chemische Wechselwirkung tritt.

Versuche, welche darauf hinzielten, die Lipase in reiner Form bzw. in Lösung zu isolieren, verliefen resultatlos. Dagegen gelang eine Anreicherung des Enzyms auf mechanischem Wege. NICLOUX (*F. P.* 335 902) löste diese Aufgabe durch Vermahlen des Ricinussamens mit Öl, Filtration und Zentrifugierung. Hierbei erhält man das lipasehaltige Cytoplasma in feiner Ölemulsion, aus welcher es durch Öllösungsmittel abtrennbar ist (*Chem.-Ztg.* **30**, 1175 [1906]). Größeren technischen Erfolg hatte die von HOYER angegebene Methode zur Anreicherung des Enzyms. Hierbei wird der Samen in einer

KRUPPschen Exzelsiormühle mit Wasser fein vermahlen. Die gebildete Samenmilch passiert dann eine Überlaufzentrifuge von hoher Umdrehungszahl, in welcher die lipolytisch unwirksamen Samenbestandteile zurückgehalten werden, während das Ferment in Form einer zarten milchartigen Emulsion die Zentrifuge verläßt. Diese Fermentmilch enthält den größten Teil des Ricinusöls aus dem Samen, emulgiert mit Eiweißstoffen und Enzym. Da das Emulsionswasser auch das säurebildende Enzym des Samens aufnimmt, so gelingt es, durch einen bei 24° verlaufenden Gärungsprozeß ein aktives Ferment zu gewinnen, welches sich rahmartig an der Oberfläche der sauer gewordenen Fermentmilch abscheidet. Dieses Ferment besteht aus etwa 38% Ricinolsäure, 4% Eiweißkörpern und 58% Wasser.

Für die technische Anwendung des enzymatischen Fettspaltungsverfahrens war die Herstellung dieses *konz.* Ferments von höchster Wichtigkeit. Man hatte bei Aufkommen des Verfahrens einfach gemahlenen Samen verwendet und hatte infolgedessen ein sehr minderwertiges Glycerin erhalten, weil große Mengen von Samenbestandteilen in das Glycerinwasser übergingen. Mit dem angereicherten Ferment erhält man ein wesentlich besseres Glycerin, was verständlich wird, wenn man sich vergegenwärtigt, daß das gemahlene Rohprodukt 30% Schalen und 30% Eiweißstoffe enthält, das Ferment dagegen nur 4% Eiweißstoffe.

Es sei noch erwähnt, daß YOSHIO TANAKA (Seifenfabrikant **1912**, 1178) ein wirksames Lipasepulver durch Digestion von Ricinuspreßkuchen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen hat. Hierbei wird nach der Digestion die milchige Flüssigkeit abfiltriert, der Rückstand säurefrei ausgewaschen und bei 40° getrocknet. Dieses Lipasepulver wirkt ohne Zusatz von Säure, wird aber durch Mangansulfat – welches übrigens auch zur Aktivierung des HOYERschen Ferments verwendet wird – aktiviert, ebenso durch die wasserlöslichen Extraktstoffe des Ricinussamens sowie durch Leucin, Asparagin und Gelatine.

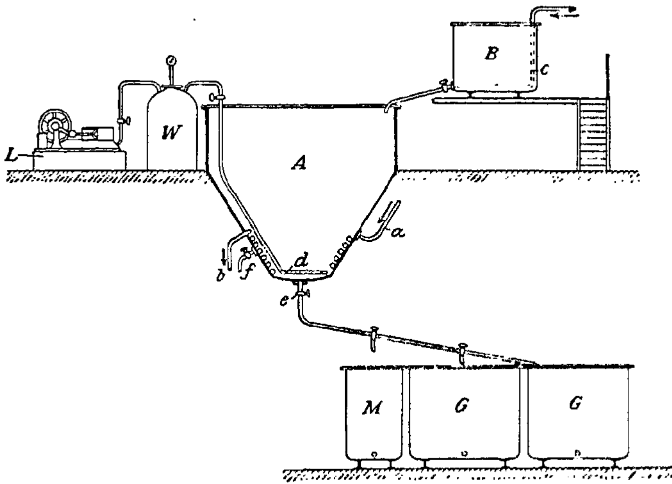


Abb. 99. Schematische Darstellung der fermentativen Fettspaltung nach HEFTER.

A Fettspaltkessel *b* Dampfaustritt *e* Ablaßhahn
B Wasserreservoir *L* Kompressor *M* Behälter für Mittelschicht
c Dampfschlange *W* Windkessel *G* Behälter für Glycerin
a Dampfeintritt *d* Luftschlange *f* Ablaßhahn für Fettsäure

Ehe auf die technische Ausführung der enzymatischen Fettspaltung näher eingegangen wird, sei darauf hingewiesen, daß die Wirkung der Lipase reversibel ist (A. WELTER, *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 385 [1911]).

Die technische Ausführung der enzymatischen Fettspaltung (Abb. 99) erfolgt in einem offenen, eisernen, ausgebleiten Kessel *A*, welcher im Oberteil zylindrisch, im Unterteil konisch ist und annähernd doppelt so hoch wie breit ist. Im konischen Teil liegt eine geschlossene Dampfschlange aus Hartblei und darunter eine offene Bleischlange *d*, welche mit einem Kompressor *L* für Druckluft zum Rühren und mit der Dampfleitung verbunden ist. Am unteren Ende und in $^1/_3$ Höhe des konischen Teiles befinden sich Ablaßhähne *e* und *f*. In diesem Kessel wird das Öl oder Fett mit etwa 35% Wasser angesetzt. Die Temperatur soll bei der Zugabe des Ferments und während der Spaltung bei Verarbeitung flüssiger Öle 20–25° betragen; Fette werden bei einer wenige Grade oberhalb ihres Schmelzpunktes liegenden Temperatur gespalten. Sehr hoch schmelzende Fette lassen sich auf fermentativem Wege nicht spalten, weil das Ferment bereits bei einer Temperatur von 43° in Berührung mit Wasser seine Aktivität verliert. Hochschmelzende Talge und künstlich gehärtete Fette können also nur im gemischten Ansatz in Mischung mit einer genügenden Menge von Ölen fermentativ gespalten werden. Das Ferment wirkt nur auf Fette in flüssigem Zustande ein. Nach Zugabe des Ferments darf die Masse nicht mehr erwärmt werden; sie muß also vorher durch Anwärmen auf geeignete Temperatur gebracht und durch gute Wärmeisolation des Kessels vor zu rascher Abkühlung geschützt werden. Zur Aktivierung des Enzyms gibt man dem Ansatzwasser Mangansulfat zu, u. zw. 2‰ vom Fettgewicht. Die Fermentmenge, welche man zusetzen muß, ist umso größer, je höher die Verseifungszahl des Fettes ist. Bei

Leinöl kommt man mit 5—6% aus, bei Cocosöl braucht man 8%. Bei Talg muß man trotz seiner kleineren Verseifungszahl gegen 10% anwenden, weil bei der erforderlichen höheren Temperatur das Ferment bereits an Wirksamkeit einbüßt. Nach Zugabe des Ferments wird durch $^1/_4{}^h$ lang dauerndes Rühren mit Preßluft eine innige Emulsion hergestellt, deren Erhaltung durch zeitweiliges erneutes Rühren mit Luft während des Spaltprozesses bewirkt wird. Nach 24^h ist das Fett zu etwa 80% gespalten; will man auf etwa 90% spalten, so muß man 2 Tage warten.

Nach beendeter Spaltung wird mit direktem oder besser indirektem Dampf unter Rühren mit Luft auf 80—85° erwärmt und nun 0,3—0,5% Schwefelsäure von etwa 50° *Bé* zugesetzt. Dies geschieht unter beständigem Rühren. Man überläßt nun die Mischung mehrere Stunden der Ruhe, worauf sich am Boden des Kessels das Glycerinwasser absetzt, welches durch den unteren Hahn *e* abgezogen wird. Im oberen Teil scheidet sich klare Fettsäure ab, welche durch den oberen Hahn *f* abgelassen wird. Zwischen den beiden Hähnen befindet sich am Schluß der Operation die sog. Mittelschicht, d. h. eine Emulsion des Ferments mit Glycerinwasser und Fettsäure. Diese läßt man nach *M* ab, wo sie mehrere Tage in der Wärme stehen bleibt, wodurch sich noch etwas Glycerinwasser absetzt; dann wäscht man den Rest des Glycerins mit warmem Wasser aus. Den Fettgehalt der Mittelschicht gewinnt man am besten durch Verseifung zurück.

Die Anlagekosten für eine Anlage mit wöchentlicher Verarbeitung von 20000 *kg* betragen rund 20000 M. Die Spaltungskosten sind natürlich stark von dem Preise der Ricinussaat abhängig. ALTENBURG und HOYER (*Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1925**, 45) berechnen auf Preisbasis 1925 für Berliner Verhältnisse die Lohn- und Materialkosten für die Spaltung von 20000 *kg* Fett und Gewinnung des anfallenden Rohglycerins auf 1525 M. (inklusive 10% Amortisationskosten). Wenn der erzielte Preis für Glycerin und die aus dem Ferment gewonnene Ricinolsäure gegengerechnet wird, bleibt ein Nutzen von 1000 M. oder 5 M. pro 100 *kg* Öl.

Die Destillation der Fettsäuren. Die Fettsäuren, die durch weitgehende Spaltung und Säuerung dunkel gefärbt sind, werden einer Destillation unterworfen, um die Farbe aufzuhellen und sie von verunreinigenden Stoffen zu befreien, die im Destillationsrückstande (Teer) zurückbleiben. Für die Zwecke der Kerzenfabrikation muß als solche auszuscheidende Verunreinigung auch ein in der Fettsäure etwa noch vorhandener Neutralfettrest angesprochen werden, da Glyceride bekanntlich beim Brennen der Kerze zur Bildung übelriechender Produkte (Acrolein) Anlaß bieten.

Die Destillation der durch Schwefelsäure gespaltenen Fette wurde zuerst von W. C. JONES und G. WILSON ausgeführt, welche 1842 darauf ein *E. P.* erhielten. Die Destillation der Fettsäuren wird neuerdings nicht nur im Dienste der Kerzenfabrikation ausgenutzt, sondern wird auch in großem Umfange von Fettraffinerien und von größeren Seifenfabriken ausgeübt, um minderwertige dunkle Abfallfette in ein Seifenrohmaterial von guter Farbe zu verwandeln.

Die Destillation der Fettsäuren erfolgt ganz allgemein mit überhitztem Wasserdampf, u. zw. sowohl mit als auch ohne Vakuum. Im Wasserdampfstrom destilliert nach STAS (*Dinglers polytechn. Journ.* **175**, 77) die Palmitinsäure bei 170—180°, die Ölsäure bei 200—210°, die Stearinsäure bei 230—240°.

Die Ausbeute der Fettsäuredestillation beträgt unter normalen Verhältnissen 95—96% Destillat, 3—4% Pech (Destillationsrückstand) und etwa 1% Betriebsverlust. Man pflegt bei nicht allzuhohen Temperaturen zu destillieren. Gewöhnlich setzt die Destillation bei etwa 220° ein und verläuft in einem Intervall bis etwa 259° oder maximal 270°. Letztere Temperatur pflegt man nur zu überschreiten bei der Destillation von Goudron (Teer). Bei 290° erleiden die Fettsäuren bereits eine Dunkelfärbung, und oberhalb 300° tritt bereits teilweise pyrogene Zersetzung ein. Entsprechend dem mit steigender Temperatur anwachsenden Dampfdruck der Fettsäuren wird zum Übertreiben natürlich umsoweniger Wasserdampf gebraucht, je höher die Arbeitstemperatur ist; doch ist durch obenerwähnte Umstände der Temperatursteigerung eine Grenze gesetzt. Man kann bei den üblichen Destillationstemperaturen den Dampfverbrauch auf das 3fache Gewicht der übergetriebenen Fettsäuremenge schätzen. Bei Vakuumdestillation kommt man mit wesentlich weniger Dampf aus, unter Umständen schon mit dem der Fettsäure gleichen Gewicht.

Zur Vermeidung einer Ausbeuteverschlechterung durch zu starke Teerbildung muß besonders darauf gehalten werden, daß die zu destillierende Fettsäure möglichst wenig Neutralfett enthält. Dieses Neutralfett bildet bei der Destillation Kohlenwasserstoffe, welche die Qualität des Destillats beeinträchtigen, sowie Acrolein. Auch sonstige Verunreinigungen, z. B. Eiweiß- und Leimstoffe u. s. w., verschlechtern das Resultat der Destillation. Eine gute Vorreinigung und weitgehende Spaltung des zu destillierenden Gutes sind deshalb unerläßlich.

Die Ausführung der Fettsäuredestillation. Ehe die Fettsäure in die Destillierblase gefüllt wird, muß sie einer sorgfältigen Trocknung unterworfen werden, damit sie beim Destillieren nicht überschäumt. Die Trocknung erfolgt in Gefäßen, welche ebenso wie die auf S. 262 beschriebenen eingerichtet sind.

Die Destillierblasen bestehen aus Gußeisen oder Kupfer. Aluminium hat sich nicht bewährt (*Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 830). Kupferne Blasen sind zwar teurer, können aber beim Anheizen nicht springen, was bei eisernen Blasen vorkommt und schon öfters zu Bränden geführt hat. Ein weiterer Vorteil kupferner Blasen besteht darin, daß Kupferseifen sich aus Fettsäure durch Schwefelsäure leichter auswaschen lassen als Eisenseifen. Da bei der Destillation durch den Dampf metallseifenhaltiger Blaseninhalt in kleinen Mengen häufig mitgerissen wird, so ist das Blasenmaterial, welches von der Fettsäure stets etwas angegriffen wird, für die Reinheit des Produktes nicht ohne Bedeutung. Schließlich hat Kupfer auch ein besseres Wärmeleitvermögen; auch müssen Eisenblasen stärker im Material hergestellt werden und erfordern deshalb eine kostspieligere Fundamentierung.

Den Vorzug verdienen dagegen eiserne Blasen bei der Destillation des Teers auf Pech, bei welcher kupferne Blasen zu stark mitgenommen werden.

Für die Konstruktion der Blase sind die verschiedensten Formen empfohlen worden. Man ist von stehenden Blasen mit großer Steighöhe der Dämpfe im allgemeinen abgekommen und bevorzugt niedrige Blasen, in welchen die Fettsäure weniger der Gefahr einer Überhitzung ausgesetzt ist. Die Beheizung der Blase erfolgt im allgemeinen mit direkter Feuerung. Hierbei wird aber bei guten Konstruktionen vermieden, daß der Blasenboden von der Flamme direkt bestrichen wird, da die Stichflamme in kürzester Zeit das Material ruiniert. Hingewiesen sei auch auf die Anordnung von WEGELIN und HÜBNER, Halle (Bd. **III**, 622, Abb. 206).

Seit einigen Jahren hat sich statt der feuergefährlichen direkten Beheizung der Blase mehrfach die Heizung mit Heißwasser eingebürgert. Es werden bei diesem System lokale Überhitzungen der Blase vermieden und Temperaturen von 310° mit Hilfe des außerhalb des Destillierraumes aufgestellten Heißwasserofens (vgl. auch Bd. **I**, 202, Abb. 93; Bd. **II**, 229, Abb. 102) leicht erzielt. Das Heißwasser steht dabei in dem Heizröhrensystem unter einem Drucke von 100 *Atm.* Es zirkuliert durch geschweißte Rohre, welche nach System FREDERKING (Bd. **I**, 18, Abb. 31) in Boden und Wandung der Blase eingegossen sind. Abb. 100 zeigt eine derartig geheizte Fettsäure-Vakuum-Destillieranlage der MASCHINENBAU-A. G. GOLZERN-GRIMMA, Grimma (Sachsen).

Die Kühlrohre und der Helm der Blase werden zur Vermeidung einer Verschmutzung der Fettsäure durch Eisenseifen aus Kupfer hergestellt. Man verwendet meist Luftkühler und Wasserkühler in Kombination (s. Bd. **III**, 622, Abb. 206). Durch derartige kombinierte Kühler ist unter Umständen eine Fraktionierung des Destillats in höher und tiefer erstarrende Fraktionen möglich. Aus der Kühlschlange fließt die Fettsäure in der Regel zunächst in einen kupfernen oder verbleiten Separator, in welchem eine Trennung vom Kondenswasser nach dem Prinzip der Florentinerflasche erzielt wird. Die vom Wasser getrennte Fettsäure wird in die eigentlichen Vorlagen gepumpt. Die Fettsäuren werden zur Zerlegung darin enthaltener Kupferseife mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und sind dann zur weiteren Verwendung fertig.

Der Verlauf der Destillation. Bei Einführung der Fettsäuredestillation pflegte man große Quantitäten Fettsäure in geräumigen Blasen soweit wie möglich abzudestillieren und dann die Füllung zu erneuern. Dieses diskontinuierliche Arbeiten war für die Qualität des Destillats sehr ungünstig, da Überhitzung der Fettsäure und pyrogene Zersetzungen hierbei unvermeidlich waren. Man ging deshalb bald dazu über, kleinere Blasen zu benutzen und in dem Maße, in welchem die Füllung abdestillierte, kontinuierlich Fettsäure nachzufüllen oder automatisch nachfließen zu lassen. Es empfiehlt sich hierbei, die Blasenfüllung nicht zu lange zu ergänzen. Die Dauer einer Charge betrage $16-20^h$. Man arbeitet nach dieser Zeit noch so lange weiter, wie gutfarbige Fettsäure übergeht, und behält dabei in der Blase einen noch nicht allzu zähen flüssigen Rückstand, den sog. „Teer" (Goudron). Diesen Rückstand läßt man in der Blase so lange abkühlen, bis keine Gefahr der Entwicklung brennbarer Gase mehr besteht, und läßt ihn dann ab, am besten in ein außerhalb des Destillierraumes stehendes Reservoir bzw. ein tiefer stehendes Montejus, von welchem er in das Reservoir gedrückt wird. Man sammelt dann den Teer von mehreren Operationen, acidifiziert ihn nochmals und unterwirft ihn dann nach Waschung und Trocknung in einer gußeisernen Blase bei etwas höherer Temperatur (etwa 300°) der Destillation von neuem, wobei man eine dunkler gefärbte Fettsäure erhält, welche zum Teil zur Aufbesserung der Farbe nochmals mit frischer Fettsäure destilliert werden muß. Die aus dem Teer gewonnenen Fettsäuren pflegen auch schlechter zu krystallisieren als das Destillat aus frischer Fettsäure, was bei der Stearinfabrikation zu beachten ist. Der zähe, nach dem Erkalten recht harte Blasenrückstand der Teerdestillation wird als Stearinpech bezeichnet. Bei normal verlaufender Arbeit kann man mit 96–97% Totalfettsäureausbeute, 1,5–2,5% Pech und 0,5–1,5% Destillationsverlust bei der Destillation der in der Stearinfabrikation üblichen Fettsäuren rechnen.

Ein weniger empfehlenswertes Verfahren der Destillation besteht darin, daß man tagelang kontinuierlich Fettsäure zulaufen läßt, solange überhaupt noch Fettsäure von brauchbarer Farbe abdestilliert. Der schließlich erhaltene Blasenrückstand besitzt dann die zähe Beschaffenheit von Pech, ist jedoch nicht so hart und wertvoll wie das Pech der Teerdestillation. Außerdem wird die Qualität des Destillats dadurch verschlechtert, daß durch Eintritt von pyrogenen Zersetzungen des in der Blase angereicherten Neutralfettes Kohlenwasserstoffe entstehen, wodurch das Destillat viel Unverseifbares enthält. Die Konzentrierung von Verunreinigungen erschwert auch die Destillation, so daß die Temperatur in unrationeller Weise gesteigert werden muß und der Dampfverbrauch erhöht wird.

Der Arbeitsgang einer normalen Destillation ist folgender: Die Blase wird mit getrockneter heißer Fettsäure gefüllt und darauf Blase und Überhitzer angeheizt, wobei man zunächst den Dampf aus dem Überhitzer ins Freie austreten läßt. Sobald der Dampf trocken ist und die Fettsäure in der Blase eine Temperatur von 120° erreicht hat (manche Techniker erwärmen auch auf 180°), läßt man den Dampf in die Blase eintreten. Bei etwa 230° beginnt die Destillation, und bei etwa 250° geht der größte Teil der Fettsäuren über. Beim Austritt aus dem Überhitzer soll der Dampf eine Temperatur von etwa 350° haben. Sein Überdruck in der Blase soll 0,5 *Atm.* nicht übersteigen. Bei Beginn der Destillation wird der Wasserkühler mit angewärmtem Wasser gespeist, damit sich die Rohre nicht durch auskrystallisierende Fettsäure verstopfen. Diese Anwärmung des Kühlwassers kommt in Wegfall, sobald die Destillation in vollem Gange ist. Sobald das Destillat dunkler wird und langsamer fließt, wird der Fettsäurenachfluß abgestellt und unter Steigerung der Temperatur auf maximal 280° zu Ende destilliert. Man löscht nun das Feuer unter der Blase, läßt nach Bedarf abkühlen und zieht den Goudron ab.

Bei der Destillation des Goudrons beginnt die Fettsäure bei etwa 250° zu destillieren. Die Destillation soll bei nicht mehr als 300° zu Ende geführt werden. Vor- und Nachlauf der Teerdestillation, zusammen etwa 40% des Teers, erfordern, wie oben erwähnt, eine nochmalige Reinigung durch Destillation. Man bezeichnet sie als Retourgang. Das Stearinpech ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und

spröde mit muscheligem Bruch. Es wird für Kabelisolation und für Druckwalzen verwendet und gelangt in Holzfässern in den Handel.

Bei Entstehung von Bränden in der Destillationsabteilung ist zu beachten, daß Wasser für brennendes Fett ein höchst unzweckmäßiges Löschmittel ist. Kleine Brände werden durch Aufschütten von Sand gelöscht.

Die Destillation im Vakuum. Die modernen Fettsäuredestillationen arbeiten in der Regel unter Anwendung von Vakuum. Der Vorteil dieser Arbeitsweise liegt weniger in der Erniedrigung der Destillationstemperatur, als in der Dampfersparnis, welche durch die Beschleunigung der Destillation ermöglicht wird; dadurch verringert sich auch der Kohlenverbrauch unter der Blase. Der Gesamtkohlenverbrauch pro 100 *kg* destillierter Fettsäure beträgt bei gewöhnlicher Destillation etwa 50 *kg*, bei Vakuum etwa 30 *kg*. Der Dampfverbrauch ist bei gewöhnlicher Destillation 200 bis 250% vom Fettsäuregewicht, bei Vakuumdestillation 100—150%.

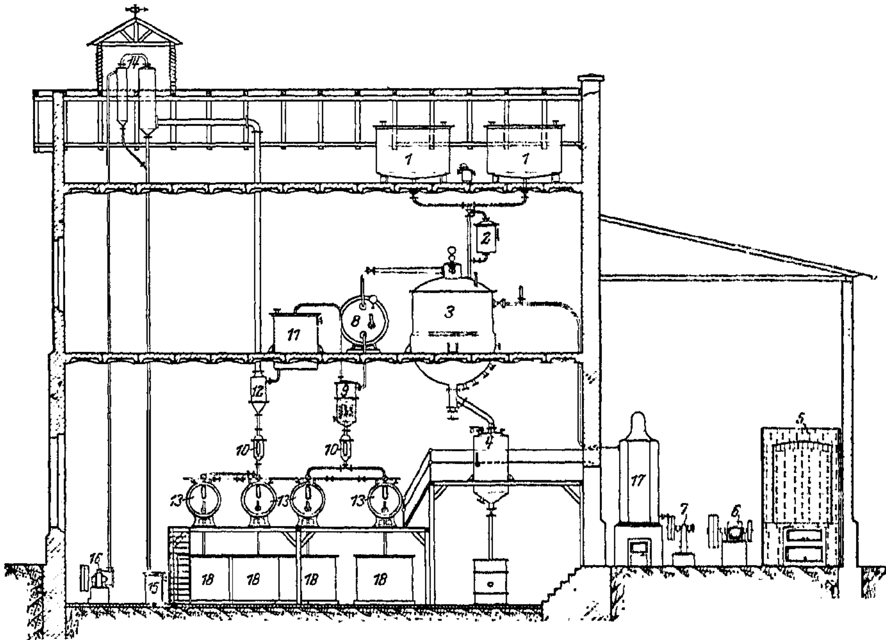


Abb. 100. Fettsäure-Vakuum-Destillieranlage der Maschinenbau-A. G. Golzern-Grimma, Grimma (Sachsen).

1 Vortrockner; *2* Vorwärmer; *3* Destillierblase; *4* Pechvorlage; *5* Heißwasserofen; *6* Zirkulationspumpe; *7* Füll- und Druckpumpe; *8* Destillatkühler I; *9* Fettabscheider; *10* Zwischenvorlagen; *11* Destillatkühler II; *12* Scheideflasche; *13* Fettsäuresammelvorlagen; *14* barometrischer Kondensator; *15* Fallwasserkasten; *16* Luftpumpe; *17* Dampfüberhitzer; *18* Sammelbehälter für Fettsäure.

Für kleinere Betriebe rentiert die Vakuumdestillation nicht, da die Anlagekosten etwa 40% höher sind als bei gewöhnlichen Anlagen. In Abb. 100 ist eine moderne Fettsäuredestillationsanlage mit Vakuum und der auf S. 268 erwähnten Heißwasserheizung abgebildet.

Die Gewinnung des Stearins. Als Stearin werden die festen Fettsäuren bezeichnet, welche als Kerzenmaterial verwendbar sind. Zur Gewinnung des Stearins ist es erforderlich, aus dem durch Spaltung der natürlichen Fette mit oder ohne nachfolgende Destillation gewonnenen Fettsäuregemisch die festen Fettsäuren zu isolieren bzw. sie von den stets vorhandenen flüssigen Fettsäuren zu trennen. In den zur Kerzenfabrikation verwendeten Fetten besteht das Gemisch fester Fettsäuren im wesentlichen aus Palmitin- und Stearinsäure, welchen sich in destillierten Fettsäuren die Isoölsäure zugesellt. Als die Hydrierung der Fette in die Praxis übersetzt wurde, hoffte man, die

Arbeit des Trennens von festen und flüssigen Fettsäuren durch vollkommene Umwandlung der flüssigen Fettsäuren in feste entbehrlich machen zu können. Leider zeigte es sich, daß die physikalischen Eigenschaften derartig gehärteter Fettsäuren sie für die Kerzenfabrikation als wenig geeignet erscheinen lassen. Zur Kerzendarstellung ist eine bestimmte, kleinkrystallinische Beschaffenheit des Stearins erforderlich, welche im allgemeinen von einem geeigneten Mischungsverhältnis von Stearinsäure und Palmitinsäure abhängt, das in den gehärteten Fetten, in denen die Stearinsäure überwiegt, nicht vorliegt. Bemerkt sei jedoch, daß es K. MÜLLER (*Seifensieder-Ztg.* **1913**, 1376) gelungen ist, aus hydrierten Tranfettsäuren nach dem üblichen Pressungsverfahren Stearin von normaler Qualität zu isolieren.

Die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren erfolgt allgemein durch Pressung, obgleich es nicht an Versuchen gefehlt hat, die flüssigen und festen Fettsäuren auf Grund ihrer verschiedenen Emulgierbarkeit, ihrer verschiedenen Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, ferner nach dem Schwitzverfahren der Paraffinindustrie (Bd. **II**, 613; **IV**, 576) oder durch Zentrifugalkraft zu trennen (vgl. UBBELOHDE und GOLDSCHMIDT, 2. Aufl., Bd. III, 254).

Die Pressung der Fettsäuren erfolgt gewöhnlich in 2 Phasen, nämlich zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, darauf in einer Warmpresse. Vor dem Pressen wird die Fettsäure zur Zersetzung von Kupferseifen, welche aus dem Material der Fettspaltungs- und Destillationsapparate stammen, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und mit Wasser nachgewaschen. Um nun eine glatte Trennung durch Pressung zu erzielen, ist eine krystallinische Beschaffenheit der Fettsäuren erforderlich. Die zu pressende Masse soll an der Oberfläche eine deutliche, nicht zu grobe Krystallisation zeigen und bei langsamem Fingerdruck deutlich Öl abscheiden. Zu stark krystallinische Massen liefern ein transparentes, fleckiges Stearin von brüchiger, spröder Beschaffenheit. Amorphe Fettsäuren dagegen, wie sie bei zu rascher Erkaltung des Gemisches sowie bei einem wesentlichen Gehalt an Neutralfett oder Seifen resultieren, machen bei der Pressung Schwierigkeiten. Zur Erzeugung einer geeigneten Krystallisation werden die Fettsäuren in der Regel verschnitten, d. h. es wird eine Mischung von pflanzlichen und tierischen Fettsäuren, z. B. Palmölfettsäuren und Knochenfettsäuren bzw. Talgfettsäuren, vorgenommen. Eine Mischung gleicher Teile Palmölfettsäure und Talgfettsäure ist z. B. gut preßbar. Nach DUBOVITZ (*Seifensieder-Ztg.* **1911**, 1164) zeigen Stearine mit 50—60% Palmitinsäure und 40—50% Stearinsäure günstige Eigenschaften[1].

Die der Pressung vorangehende Krystallisation läßt man in kleinen flachen Blechgefäßen, sog. Wannen, erfolgen, welche die Form flacher, 4eckiger, umgekehrter Pyramidenstümpfe zeigen und an einer der Schmalseiten in Höhe von etwa 40 *mm* einen Überlauf haben (Abb. 101). Länge und Breite der Wanne betragen gewöhnlich 50 bzw. 46 *cm*. Diese Wannen werden in großer Anzahl in Gestellen vereinigt und gemeinsam durch eine über dem Gestell verlaufende Rinne gefüllt, wobei die Fettsäure den tiefer gestellten Wannen durch die Überläufe der höher befindlichen Wannen zufließt.



Abb. 101. Fettsäure-Krystallisationswanne.

Die Abb. 102 zeigt die Anordnung einer solchen Wannenstellage, welche nach ihrem Erfinder als BINETsches Gestell bezeichnet wird. Es empfiehlt sich, diese Stellagen aus Hartholz anzufertigen, da bei Eisengestellen leicht eine Verschmutzung der Fettsäure durch Rost erfolgt. Die Beschickung der Wannen erfolgt mit möglichst heißer Fettsäure, welche das Waschwasser völlig abgesetzt haben muß. Die Fettsäure tritt nach Öffnen der Stopfen *D* und der Zuflußrinne *R* durch die Öffnung nach unten aus und fließt in die Wannen.

---

[1] Die während der Kriegszeit gewonnenen Erfahrungen haben allerdings gezeigt, daß auch Ansätze aus reinen tierischen Fetten sich ohne Zusatz von Palmöl verarbeiten lassen. Das vollkommene Aufhören der Palmölzufuhren bewirkte, daß die Stearinfabriken im wesentlichen auf Knochenfett u. dgl. angewiesen waren.

Die Fettsäure wird nun in den Wannen einer ruhigen Krystallisation überlassen, wozu es erforderlich ist, daß der Wannenraum gut temperiert ist. Eine gute Ventilation empfiehlt sich zur Beseitigung des besonders Destillatfettsäuren anhaftenden scharfen Geruchs. Nach etwa 12^h können die erstarrten Fettsäuren durch Umkehren der Wannen aus diesen ausgeschlagen werden. Die herausgeschlagenen Fettsäurekuchen gelangen in einen mäßig temperierten Lagerraum, in welchem sie zu Stößen von maximal 2 *m* Höhe aufgestapelt werden. Der Raum soll nicht zu kalt sein, weil sich sonst die Fettsäure schlecht pressen läßt. Man läßt die Fettsäure etwa 8 Tage lang „ausreifen"; nach dieser Zeit besitzt sie die erforderliche krystallinische Beschaffenheit. Die Kuchen werden nun in Ziegenhaartücher oder besser in die allerdings teureren Kamelhaartücher eingeschlagen und gelangen in die Kaltpresse. Diese ist eine stehende hydraulische Etagenpresse. Sie ist ähnlich der in der Ölindustrie benutzten (Bd. V, 199, Abb. 62) konstruiert; jedoch hängen die verzinnten Eisenbleche, welche die Teilung bewirken, an 4 Kolben.

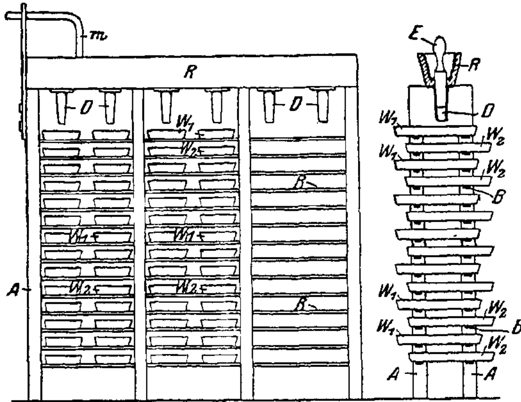


Abb. 102. BINETsches Gestell nach HEFTER. *A* Gestell; *B* Längsschienen; W_1 W_2 Krystallisationswannen; *m* Zuflußrohr der Fettsäuren; *R* Rinne; *D* Holzstopfen.

Zur Beschickung der Presse wird der Preßkolben in seine tiefste Lage gebracht. Dabei spannen sich die die Platten tragenden Ketten, und die durch sie gebildeten Abteilungen der Presse können nun leicht beschickt werden. Die in Tücher eingeschlagenen Fettsäurekuchen werden möglichst gleichmäßig auf dem Preßtisch verteilt. Zur Erleichterung des Oleinabflusses und Verhinderung von Verschiebungen wird auf jede zweite Kuchenlage ein Blech gelegt. Sind die Kuchenstapel nicht gut zentriert, so können durch ungleichmäßige Beanspruchung Brüche der Preßsäulen eintreten. Nach erfolgter Beschikkung wird bis zu 50 *Atm.* Druck vorgepreßt und dann der Druck abgestellt. Hierdurch geht die Presse zurück, und es können weitere Kuchen nachgesetzt werden, was je nach Art des Materials 3–4 mal wiederholt werden kann. Sobald das Volumen der Presse vollkommen ausgenutzt ist, wird fertig gepreßt, indem man den Druck langsam, je nach Härte und Krystallisation des Materials, auf 150 – 300 *Atm.* steigert.

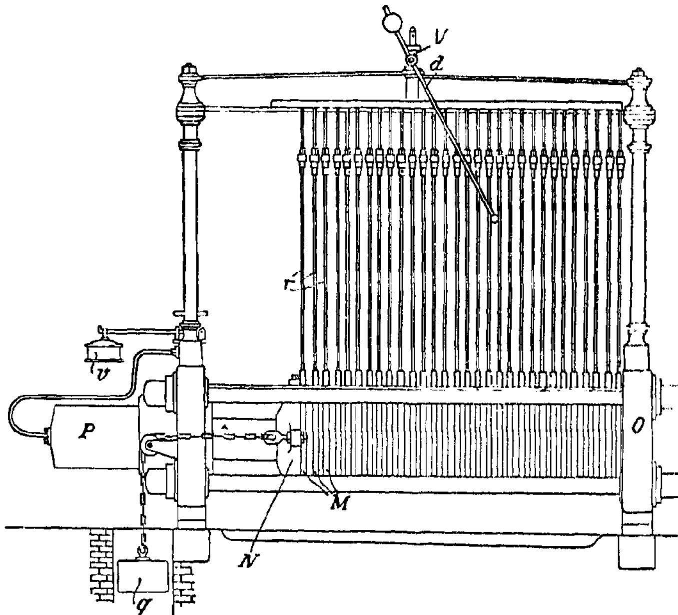
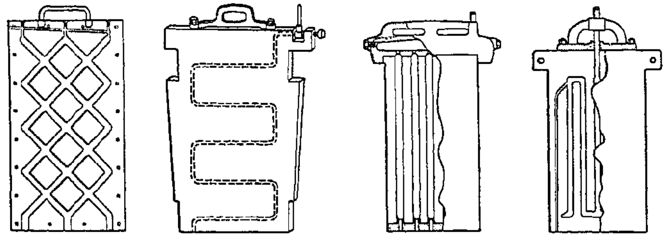


Abb. 103. Stearinwarmpresse nach HEFTER. *P* Preßzylinder; *N* Kolbenkopf; *O* fester Preßkopf; *M* Preßplatten; *r* Dampfzuführungsröhren; *V* Dampfventil; *d* Dampfventilregulierhebel; *v* Sicherheitsventil; *g* Gegengewicht zum Zurückziehen von *N* nach beendigter Pressung.

Es ist beim Kaltpressen zu beachten, daß, falls der Druck zu rasch gesteigert wird oder falls die Fettsäure amorph oder zu rasch abgekühlt war, die Presse zu „treiben" beginnt. Diese Erscheinung besteht darin, daß nicht nur flüssige Fettsäure aus den Preßtüchern austritt, sondern daß die

Rohfettsäure ungetrennt als schmierige Masse durch die Tücher hindurchtritt. Eine solche treibende Presse muß zur Verhütung eines Platzens der Tücher abgestellt werden. Die Dauer einer Kaltpressung pflegt $4-6^h$ zu betragen. Nach beendeter Kaltpressung werden die Fettsäurepakete aus der Presse herausgenommen und unter Belassung in ihren Tüchern zur Warmpresse gebracht. Manche Fabriken schmelzen die Fettsäurekuchen auch nochmals um, ehe sie sie in die Warmpresse bringen. Zur Warmpressung werden die Fettsäurekuchen in sog. „Étreindelles" eingehängt. Dies sind offene Preßsäcke aus drahtdurchflochtenem Ziegenhaar. Sie haben die Form zweier rechteckiger Gewebe, die an der unteren Kante vereinigt sind und je einen Eisenstab an der oberen Kante tragen, dessen vorstehende Enden auf den Zugstangen der Warmpresse aufliegen.

Als Warmpresse dienen liegende hydraulische Pressen, wie sie in Abb. 103 dargestellt ist. Die liegende Form wird deswegen gewählt, weil es bei stehenden Pressen nicht gut möglich ist, den hochschmelzenden Ablauf der Presse flüssig zu erhalten. Der Preßkolben der Warmpresse kann entweder durch Gegengewichte oder durch seitliche hydraulische Preßkolben in seine Anfangsstellung zurückgeführt werden. Die Abb. 103 zeigt die erste Ausführungsform. Die die Fettsäurekuchen enthaltenden Étreindelles werden zwischen je 2 Preßplatten in die Presse eingehängt. Diese in Abb. 104 dargestellten Preßplatten bestehen aus Stahl und sind von einem im Zickzack gebohrten Kanal durchzogen, durch welchen der Heizdampf strömt. Sie können durch Aluminium- oder Kupferbelegungen gegen den Angriff der Fettsäure geschützt werden. Wie bei der Kaltpresse wird vorgepreßt, nachgesetzt und fertiggepreßt. Im Gegensatz zur Kaltpreßarbeit wird, um ein zu starkes Ausschmelzen fester Fettsäuren zu verhindern, ziemlich rasch gearbeitet; eine Charge dauert 50—70′. Je nach Art der Masse betragen die vorkommenden maximalen Drucke 250—500 *Atm.* Diese liegenden Pressen erfahren eine starke einseitige Beanspruchung der Fundamente, weshalb sie sehr stark verankert werden müssen. Nach beendeter Pressung werden die Preßplatten auseinandergeschoben, die Étreindelles herausgehoben und das Stearin zwecks Sortierung aus den Tüchern herausgenommen. Der Ablauf der Warmpresse besteht nicht nur aus flüssigen Fettsäuren, sondern enthält auch noch beträchtliche Mengen fester Fettsäuren. Durch Berührung mit den Eisenteilen der Presse ist er mit Eisenoxyd verunreinigt und muß mit verdünnter Säure ausgewaschen werden. Er wird zur Trennung des Stearins und Oleins einem erneuten Preßvorgang unterworfen, indem man ihn der für die Kaltpresse bestimmten Fettsäure beimischt.


Abb. 104. Preßplatten für Warmpresse.

Das Stearin. Das in der Warmpresse erhaltene Stearin wird in ziemlich warmem Zustande aus den Preßtüchern herausgenommen. Die Kuchen sind an den Rändern in der Regel noch oleinhaltig und gelb gefärbt. Die Ränder werden deshalb aussortiert und entweder durch erneute Pressung gereinigt oder dem Retourgang beigemischt. Das brauchbare Stearin gelangt entweder direkt in die Kerzengießerei, oder es wird zu weiterem Verkaufe in Tafeln gegossen. Zu diesem Zwecke wird es über verdünnter Schwefelsäure umgeschmolzen, mit Wasser geläutert und zur Erzielung einer mikrokrystallinen Beschaffenheit in Rührwerken bis zur Trübung kalt gerührt. Derartig mikrokrystallines Stearin ist schön weiß, während grob krystallisiertes Stearin infolge seiner Transparenz graustichig aussieht. Eine weitere Verbesserung der Farbe kann durch Lichtbleiche oder durch Schönung mit etwas Methylviolett erzielt werden.

Über die Vorbereitung des Stearins zur Kerzengießerei s. Kerzenfabrikation.

Das Olein. Die von der Kaltpresse ablaufenden Fettsäuren werden als Olein, in Österreich gewöhnlich als „Elain" bezeichnet. Sie enthalten noch beträchtliche Mengen fester Fettsäuren gelöst, deren Wiedergewinnung wirtschaftlich bedeutungsvoll ist, da Stearin wesentlich wertvoller ist als Olein. Der Stearingehalt eines Oleins wird in der Technik gewöhnlich nach dem Erstarrungspunkt beurteilt. Nach Versuchen von EISENSTEIN und ROSAUER ist dieses Verfahren nicht zulässig, da je nach Art des verwendeten Rohmaterials der gleiche Erstarrungspunkt ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen von Ölsäure und Stearin entsprechen kann. In Saponifikatoleinen, d. h. solchen Oleinen, welche ohne vorgängige Destillation der Fettsäuren gewonnen sind, läßt sich der Stearingehalt berechnen, indem man die Ölsäure jodometrisch bestimmt. Bei Destillatoleinen, welche aus destillierten, vorher acidifizierten Fettsäuren abgepreßt sind, ist auch diese Methode unverläßlich, weil die die Stearinausbeute erhöhende Isoölsäure mit als flüssige Ölsäure gerechnet werden würde.

Zur Gewinnung des Stearins aus dem Olein wird das Olein auf 60° angewärmt, um das Absetzen eines etwaigen Wassergehaltes zu erleichtern, und darauf in großen, in kühlen Kellerräumen befindlichen Zisternen einer langsamen Abkühlung und Krystallisation überlassen. Nach wochenlangem Lagern wird das Olein durch Rahmenfilterpressen filtriert und auf diese Weise das Stearin erhalten. Der Druck darf beim Filtrieren nur gering sein. Eine raschere Wiedergewinnung des Stearins ist bei Anwendung von künstlicher Kühlung möglich. Diese Kühlapparate sind gewöhnlich Serien doppelwandiger Gefäße, durch deren Innenraum das Olein hindurchgeleitet wird, während durch den Mantel im Gegenstrom die Kühlflüssigkeit fließt. Eine zu rasche Kühlung ist unvorteilhaft, weil dabei das Stearin nicht krystallinisch erhalten wird und sich schlecht filtrieren läßt (H. DUBOVITZ, *Seifensieder-Ztg.* **1910**, 1063). Zur Verarbeitung von 10 000 *kg* Olein mit 10% Stearingehalt sind nach DUBOVITZ 1000–1200 *kg* Eis erforderlich. Der Erstarrungspunkt des Oleins wird dabei von 25 auf 15° gebracht. Das auf diese Weise durch Filtration erhaltene Stearin (Oleinpreßlinge) kehrt in die Fabrikation zurück, indem es frischer, zur Kaltpressung bestimmter Fettsäure beigemischt wird.

Über die Methoden zur Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäuren s. Fette, gehärtete, Bd. V, 169.

Verwendung. Gute Oleine sollen zu wenigstens 98% verseifbar sein, um für den Hauptverwendungszweck von Olein, die Seifenfabrikation, brauchbar zu sein. Große Mengen von Olein werden in der Textilindustrie zum Schmälzen der Wolle und zur Herstellung verschiedener Textilpräparate verwendet (s. Textilöle).

Die Betriebsausbeuten einer Stearinfabrik dürften durchschnittlich den folgenden Zahlen entsprechen, welche HALLER nach den Betriebsbüchern der SOCIÉTÉ DE STEARINERIE ET SAVONNERIE DE LYON festgestellt hat:

	Bei Saponifikation	Bei gemischtem Verfahren
Stearin	50–52%	60–62%
Olein	43–45%	32–34%
Glycerin	10%	8%

Analytisches. Die wesentlichste Bestimmung bei der Fettspaltung ist die Ermittlung des Spaltungsgrades (Gehalt an freien Fettsäuren im Verhältnis zum Gesamtfettsäuregehalt), die in folgender Weise festgestellt wird. Man ermittelt die Verseifungszahl V des Fettansatzes (Maß für den Gesamtgehalt an verseifbarer Substanz) und bestimmt dann die Säurezahl S (Maß für die Menge der freien Fettsäuren). Spaltungsgrad $x = \frac{S \times 100}{V}$.

Qualitativ wird der Verlauf einer Fettspaltung dadurch geprüft, daß man 2 cm^3 Fettsäure (aus welcher bei der Autoklavenspaltung die spaltende Base mit Salzsäure ausgewaschen sein muß) in einem Reagensglase anwärmt und mit 6 cm^3 Alkohol durchschüttelt, wobei sich die Fettsäure klar lösen muß. Diese Lösung darf sich bei Zusatz von 1 cm^3 wässerigem Ammoniak nicht wesentlich trüben, wenn Neutralfett in größerer Menge nicht mehr vorhanden ist.

Eine weitere wichtige Bestimmung ist die Ermittlung des Erstarrungspunktes der Fettsäure, welchen man auch als Titre bezeichnet. Hierzu wird die Probe vollständig mit alkoholischem Kali verseift, die Seifenlösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Fettsäure mit Wasser ausgewaschen. An der so erhaltenen reinen Fettsäure wird der Erstarrungspunkt nach SHUKOFF (vgl. Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie. S. 30) ermittelt.

Der Ölsäuregehalt einer Fettsäure läßt sich unter den obenerwähnten Einschränkungen aus der Jodzahl ermitteln. Außer dem Vorhandensein von Isoölsäure ist unter Umständen die Existenz von höher ungesättigten Fettsäuren, wie sie in manchen Fetten vorkommen, in Rücksicht zu ziehen. Für die Betriebskontrolle ist es deshalb am besten, den Gehalt einer Fettsäure an Stearin und Olein durch eine Probepressung im Laboratorium festzustellen, wozu H. DUBOVITZ (*Seifensieder-Ztg.* **1912**, 298) Anleitung gibt.

Für die Beurteilung der Qualität eines Oleins ist seine Verseifbarkeit wesentlich; man begnügt sich hierbei nicht mit der Bestimmung der Verseifungszahl, sondern ermittelt auch das Unverseifbare, wofür die vereinfachte Untersuchung im Kölbchen von SPITZ und HÖNIG ausreichend ist. Man verseift hierzu mit alkoholischer Kalilauge, verdünnt mit Wasser auf einen Alkoholgehalt von 50%, schüttelt mit niedrig siedendem Petroläther aus und bestimmt das Unverseifbare gravimetrisch durch Verdampfung eines aliquoten Teiles der Petrolätherlösung. Von wesentlicher praktischer Bedeutung ist diese Bestimmung bei der Prüfung der sog. „Wollfettoleine" (Destillationsprodukt des Wollfettes mit einem hohen Gehalte an Kohlenwasserstoffen).

Bei der Prüfung von Abfallfettsäuren auf Brauchbarkeit für die Seifenfabrikation begnügt man sich nicht mit der Bestimmung der Verseifungs- und Säurezahl, sondern prüft auch nach der Methode STIEPEL auf petrolätherunlösliche Oxyfettsäuren, deren seifensiederischer Wert gering ist (*Seifensieder-Ztg.* **1913**, 585).

Stearin des Handels wird auf Verfälschung mit Paraffin ebenfalls durch Bestimmung des Unverseifbaren nach SPITZ und HÖNIG geprüft.

Für die handelstechnische Bewertung des Stearinpechs ist maßgebend die Bestimmung des Tropfpunktes, welcher ein Maß der Härte des Pechs ist. Sie erfolgt am besten nach dem Verfahren von UBBELOHDE.

Wirtschaftliches. Über den Umfang der Fettsäuregewinnung in Deutschland lassen sich zahlenmäßige Angaben nicht beibringen, weil der größte Teil der Fettsäuren nur als Zwischenprodukt gewonnen und unmittelbar auf Seife und Kerzenmaterial weiter verarbeitet wird. Zahlen über Produktion und Konsum im Inland liegen nicht vor, hingegen über den Außenhandel. Im Jahre 1928 betrug die Einfuhr von Stearinsäure, Palmitinsäure u. s. w. 10 232 *dz* im Werte von 956 000 M., die Ausfuhr 8198 *dz* im Werte von 703 000 M. Hierin sind die an anderer Stelle zu behandelnden Kerzen nicht mitinbegriffen. Während vor dem Kriege sich Einfuhr und Ausfuhr ungefähr die Waage hielten, überwog in den letzten Jahren die Einfuhr um etwa 25% die Ausfuhr.

Eine größere Bedeutung haben die Fettsäuren im Handel dadurch erlangt, daß abfallende Fette geringerer Qualität gespalten und die Fettsäuren raffiniert oder destilliert werden. Außer den durch Spaltung gewonnenen Fettsäuren finden sich im Handel auch Fettsäuren, die bei der alkalischen Raffination von Fetten in der Speisefettfabrikation durch nachfolgende Zersetzung der bei der Raffination gebildeten Seifen mit Schwefelsäure gewonnen werden.

Die augenblicklichen Preise (Mai 1929) für Fettsäuren sind: Mischfettsäure 60–65 M., Leinölfettsäure 70 M., Palmkernölfettsäure 78–80 M., Sojaölfettsäure 50–55 M., destillierte helle Fettsäure 78–80 M. Die erhebliche Preisdifferenz, die früher zwischen Stearinsäure und Ölsäure bestand, ist jetzt sehr zusammengeschrumpft.

Die Hauptproduktionsländer von Fettsäuren außer Deutschland sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Holland und Belgien.

Literatur: BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette. Berlin 1908. – S. FACHINI, L'industria delle materie grasse. Mailand 1909. – W. FAHRION, Die Fabrikation der Margarine, des Glycerins und des Stearins. Berlin 1920. – W. HACKER, Handbuch der Kerzenfabrikation. Meissen 1920. – G. HEFTER, Technologie der Fette und Öle. Bd. III, Berlin 1910. – D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. Berlin 1924. – BÉLA LACH, Die Stearinfabrikation. Halle 1908; Die Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Halle 1907. – J. LEWKOWITSCH, Technologie und Analyse der Öle und Fette. Braunschweig 1905. – MARAZZA-MANGOLD, Die Stearinfabrikation. Weimar 1896. – J. MARCUSSON, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette. Halle 1911. – C. STIEPEL, Chemische Technologie der Öle, Fette, Wachse. Leipzig 1911. – UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, Handbuch der Öle und Fette. Bd. III, 1929, Leipzig. – ULZER-KLIMONT, Chemie der Fette. Berlin 1906. – Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie. Stuttgart 1927.

P. Dangschat (Franz Goldschmidt †).

Fettspaltung s. Fettsäuren (Bd. V, 257).

Feuerfeste Erzeugnisse s. Tonwaren.

Feuergefährliche Flüssigkeiten, Lagerung. Feuergefährliche Flüssigkeiten, wie Benzin, Benzol, Toluol, Äther, Schwefelkohlenstoff, bilden eine stete Gefahrenquelle für ihre Umgebung, weil ihre Dämpfe mit Luft Gemische bilden, die durch gelegentliche Entzündung jederzeit zur Explosion gebracht werden können. Die Dämpfe entwickeln sich naturgemäß besonders schnell, wenn Wärme auf die Flüssigkeit einwirkt oder wenn beim Füllen von Behältern die aus diesen verdrängte Luft Gelegenheit hat, sich im Freien zu verbreiten. Da die Dämpfe infolge ihres hohen *spez. Gew.* am Boden kriechen, können sie zu Fernzündungen Anlaß geben.

Während nun früher neben der Einbettung der Lagerbehälter in die Erde, durch welche die Erwärmungsmöglichkeit des Benzinvorrates im Feuersfalle gänzlich

ausgeschlossen ist, die Anfüllung des im Lagerbehälter verbleibenden Hohlraumes mittels eines nichtoxydierenden Schutzgases, welches zugleich zum Fördern der Flüssigkeit benutzt wurde, vorherrschend war (System MARTINI & HÜNEKE), wird neuerdings für die Ausführung von Benzinlagerungen das Schutzgas als Sicherungsmittel nicht mehr unbedingt vorgeschrieben, sondern nur noch verlangt, daß folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Behälter müssen in die Erde eingelagert werden, damit sie auch im Falle eines Feuers der Wärmeeinwirkung entzogen sind.

2. Da gelegentlich Korrosionserscheinungen vorkommen, sind für die Wandstärken der Behälter Mindestabmessungen vorgeschrieben, die auch für die geringeren Behältergrößen Gültigkeit haben (Mindestwandstärke 5 *mm*). Ferner müssen nahtlose Stahlrohre für die Flüssigkeitsführung verwendet werden, damit Flüssigkeitsverluste durch undichte Rohre mit Sicherheit vermieden werden.

3. Die Behälter und die in der Erde liegenden Rohrleitungsteile müssen zur Vermeidung der Rostbildung gut isoliert sein.

4. Zur Verhütung der Zündungsfortpflanzung von außen durch die Rohrleitungen in den Behälter sind diese mittels stets gefüllter Flüssigkeitstauchtöpfe, trockener Kiestöpfe, Rückschlagventile mit Tauchtassen u. s. w. zu sichern. Diese Elemente sind so auszugestalten, daß auch bei großer Anlaufgeschwindigkeit der Zündwelle deren Löschung mit Sicherheit erreicht wird.

5. Zur Verhütung der elektrischen Aufladung, die bekanntlich beim raschen Ausströmen von Benzin aus freien Rohrenden zustande kommt, muß das Einfüllrohr bis auf den Boden des Vorratsbehälters hinabgeführt werden. Außerdem ist der Lagerbehälter selbst zur Abführung der sich etwa dennoch ansammelnden elektrischen Aufladung zu erden, eine Maßnahme, die deshalb von besonderer Wichtigkeit ist, weil die äußere Rostschutzisolierung unerwünschterweise auch als elektrische Isolierung wirkt.

6. Die beim Füllen von Lagerbehältern aus diesen verdrängte Luft muß durch Luftausgleichleitungen in den Benzin abgebenden Behälter zurückgeführt werden, damit die Verbreitung von mit Benzindampf geschwängerter Luft auf dem Abfüllplatz verhütet wird.

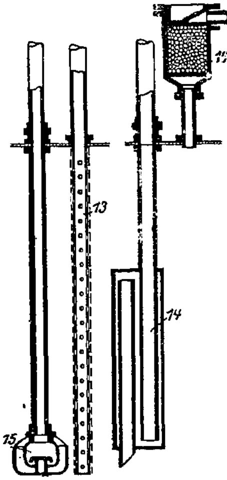


Abb. 105. Sicherheitselemente der FABRIK EXPLOSIONSSICHERER GEFÄSZE SALZKOTTEN G. M. B. H., Salzkotten.

Am meisten verbreitet sind heute Lagerungseinrichtungen, die nur diesen Bedingungen genügen und auf das Schutzmittel des Schutzgases verzichten. In der nebenstehenden Abb. 105 sind die Sicherungselemente der FABRIK EXPLOSIONSSICHERER GEFÄSZE SALZKOTTEN G. M. B. H., Salzkotten, dargestellt. Das Zapfrohr ist durch ein Fußventil *15*, welches in einer Saugtasse sitzt, gesichert, während die Füllleitung durch einen langen Tauchtopf *14* gegen Flammeneinschlag gesichert ist. Die Luftleitung ist durch einen Kiestopf *16* geführt, während das Peilrohr *13* auf der ganzen Länge gelocht und mit einem engmaschigen Drahtsieb umgeben ist, welches ebenfalls den Flammeneinschlag verhindert.

Neben diesen einfacheren Sicherungsmitteln hat aber auch das System MARTINI & HÜNEKE, bei welchem durch Einführung von Druckschutzgas eine vie vollkommenere Sicherung erzielt wird, seine grosse wirtschaftliche Bedeutung behalten. Dieses System erzielt den Zwang zur Sicherung, d. h. zur Einführung des nichtoxydierenden Schutzgases, welches die Entstehung explosionsfähiger Gemische vollkommen verhindert, dadurch, daß das Schutzgas (Stickstoff, Kohlensäure oder ein Gemisch von beiden) mit einem gewissen Überdruck in den Lagerbehälter eingeführt wird, der genügt, um die Flüssigkeit nach der Verbrauchsstelle ohne Anwendung einer Pumpe zu fördern.

Der Möglichkeit, daß nach einem Rohrbruch, also nach Entweichen des Druckes an der Bruchstelle, atmosphärische Luft durch Auswechslung in den Lagerhälter gelangen kann, wird dadurch vorgebeugt, daß an den Rohrenden in dem Behälter sog. Diffusionsverschlüsse angebracht werden, die einer Strömung mit einem kleinen Überdruck keinen Widerstand entgegensetzen, nach Aufhören der Strömung aber selbsttätig den Hohlraum des Rohres von dem Hohlraum des Lagerbehälters trennen, so daß die Diffusion von Schutzgas und Außenluft verhindert wird.

Die Flüssigkeitsleitungen sind gegen das Austreten von Flüssigkeit bei Bruch oder Undichtheit konstruktiv geschützt durch doppelwandige Ausbildung der Rohre: das innere Rohr dient zur Flüssigkeitsführung, das äußere (Mantelrohr *d*) steht mit dem Gasraum des Lagerbehälters in Verbindung (Abb. 106). Diese grundsätzliche Durchbildung erstreckt sich nicht nur auf die Leitungen, sondern auch auf die eingebauten Durchgangs- und Zapfventile (Abb. 107).

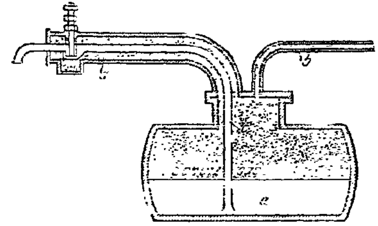


Abb. 106. Sicherheitskonstruktion.

Bei einer solchen Sicherung kann in keinem Falle Flüssigkeit ins Freie austreten, da nur folgende Möglichkeiten denkbar sind:

a) Die Innenleitung allein wird undicht; dann tritt ein Druckausgleich zwischen Außen- und Innenleitung ein und die Flüssigkeit entleert sich infolge ihres Eigengewichtes in den Lagerbehälter;

b) der Außenmantel allein wird defekt; in diesem Falle entweicht aus dem Lagerbehälter der Schutzgasdruck, und es kann Flüssigkeit nicht mehr gefördert werden;

c) beide Leitungen werden undicht; dann tritt eine Vereinigung beider Wirkungsweisen ein, d. h. es entweicht der Druck, und die Flüssigkeit der Innenleitung fließt zum Lagerbehälter zurück.

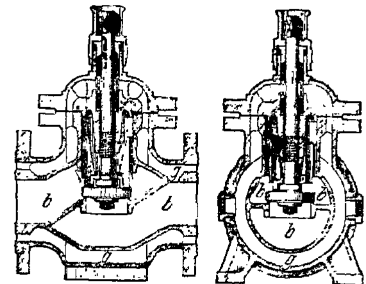


Abb. 107. Durchgangsventil.

Dieses besonders hochwertige Lagerungssystem wird, trotzdem seine Anwendung durch die neueren Vorschriften nicht mehr unbedingt verlangt wird, noch immer in Fällen angewendet, wo man auf höchstwertige Sicherung Wert legt, u. zw. meistens bei größeren Benzinlagerungen, die dann mit einer eigenen Schutzgaserzeugungsstation ausgerüstet sind. Diese besteht aus einem Verbrennungszylinder, welcher mit einem Kompressor gekuppelt ist, der die Verbrennungsprodukte des Verbrennungszylinders, welcher auf Verbrennung mit geringem Sauerstoffüberschuß eingestellt ist, verdichtet, nachdem sie vorher gereinigt worden sind. Derartige Schutzgaserzeugungsanlagen sind besonders wirtschaftlich bei großen Anlagen oder Umfülleinrichtungen, weil hierbei die elektrisch betriebenen Pumpen, welche ihrerseits wieder besondere Sicherheitsbedingungen erfüllen müssen, in Fortfall kommen und Ansaugeschwierigkeiten gänzlich vermieden werden.

Neben der Schutzgassicherung werden in neuerer Zeit aber auch wieder Anlagen mit Verwendung von W a s s e r a l s S i c h e r u n g s- u n d F ö r d e r m i t t e l ausgeführt. Diese unterscheiden sich von ihren Vorgängern dadurch, daß man auf die Wiederverwendung des Wassers verzichtet und dadurch die Einrichtung eines zweiten Aufnahmebehälters für das Wasser vermeidet. Die neueren Anlagen werden in der Weise betrieben, daß beim Einfüllen von Benzin das unter ihm weg verdrängte Wasser in die Kanalisation abläuft, wobei ein hochwertiges Schwimmerventil gewährleisten muß, daß kein Benzin in die Kanalisation gelangen kann (Systeme MARTINI & HÜNEKE und WERNER-BYWATER).

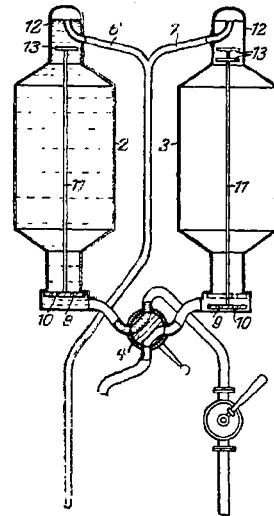


Abb. 108. Salzkottener Zwillingsmeßgefäß der FABRIK EXPLOSIONSSICHERER GEFÄSZE SALZKOTTEN G. M. B. H., Salzkotten.
2, 3 Meßgefäße; *4* Schalthahn; *6, 7* Überläufe; *11, 13* Steuerglied für die Einlaßdrossel *9, 10*; *12* Schaugläser.

Neben den Aufgaben der reinen Lagerung und ihren Sicherungen ist aber noch der B e n z i n-

messung eine bedeutende Entwicklungsarbeit zugewendet worden. Für den Benzinverkauf beherrscht heute die sichtbare Messung, d. h. die Verwendung von Meßgläsern ohne Einteilung, die in der Regel 5 *l* auf einmal abgeben, vollständig das Feld. Es war aber dafür Sorge zu tragen, daß der Käufer reell bedient wurde. Infolgedessen hat die PHYSIKALISCH-TECHNISCHE REICHSANSTALT, Abteilung I, für Maß und Gewicht die Vorschrift erlassen, daß vor dem Ablassen einer gefüllten Flasche die Klärung des Schaumes bzw. der Abzug der Luftblasen abzuwarten ist. In der Abb. 109 ist ein Zwillingsmeßgefäß der WERNER-HANDELSGESELLSCHAFT, Düsseldorf, wiedergegeben, in der Abb. 108 ein solches der FABRIK EXPLOSIONSSICHERER GEFÄSZE SALZKOTTEN, G. M. B. H., Salzkotten. Neben der sichtbaren Messung hat für besondere Zwecke aber auch die reine Durchlaufmessung Bedeutung erlangt, für welche vorwiegend die SIEMENS-Scheibenmesser Verwendung finden, die aber zur Vermeidung der Mitmessung von Luftblasen mit Zusatzeinrichtungen versehen werden müssen, u. zw. muß vor dem Messer ein Blasenabscheider angeordnet sein, während hinter dem Messer ein Überlaufschauglas die Wirksamkeit des Blasenscheiders kontrollierbar machen muß. In der Abb. 110 ist ein Blasenabscheider dargestellt, der von der FABRIK EXPLOSIONSSICHERER GEFÄSZE SALZKOTTEN, G. M. B. H., vertrieben wird.

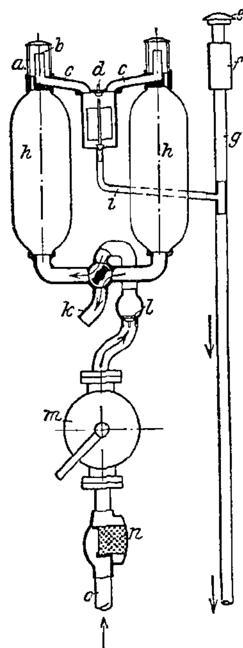


Abb. 109. Zwillingsmeßgefäß der WERNER-HANDELSGESELLSCHAFT, Düsseldorf.
a Schauglas; *b* Standhöhe; *c* Überläufe; *d* Luftventil; *e* Be- und Entlüftungskopf; *f* Kiesfilter; *g* Be- und Entlüftungsleitung; *h* Meßgefäße; *i* Ablauf; *k* Auslauf; *l* Rückschlagventil; *m* Pumpe; *n* Filter; *o* Saugstutzen.

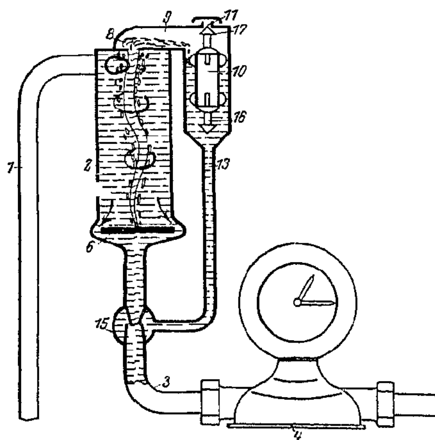


Abb. 110. Blasenabscheider der FABRIK EXPLOSIONSSICHERER GEFÄSZE SALZKOTTEN, G. M. B. H., Salzkotten.
1 Druckleitung; *2* Blasenabscheidetopf; *3* Leitung zum Messer; *4* SIEMENS-Scheibenmesser; *6* Platte, die das Einziehen des Luftwirbels verhindert; *8* Austritt von Luft und Flüssigkeit; *9* Flüssigkeitskammer; *10* Schwimmer mit den Ventilen *16* und *17*; *11* Luftaustritt; *13* Rücklaufleitung; *15* Strahlsauger.

Literatur: ULMANN und H. H. HILLER, Die Benzinlagerung. Die Lagerung von Spiritus, Feuerschutz bei Unfällen. 1922. *E. Hurdbrink.*

Feuerlöschmittel, zutreffender chemische Feuerlöschmittel genannt, bestehen aus gasförmigen, flüssigen oder festen Substanzen, die meist durch Gase unter Druck, wie z. B. Kohlensäure, seltener Stickstoff, oft nach Auslösung einer chemischen Reaktion, auf den Brandherd geschleudert werden. Sie werden überwiegend in Handapparaten, zu einem steigenden Teile jedoch auch in größeren beweglichen oder ortsfesten Behältern oder Anlagen zur Anwendung gebracht.

Erst in den letzten 25 Jahren haben diese Feuerlöschmittel und ihr Gebrauch durch das Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Industrie, nachdem sich letztere von mancher Quacksalberei früherer Zeiten endgültig freigemacht hat, so große Fortschritte errungen, daß sie im gesamten Leben ein nicht mehr zu unterschätzendes Sicherungsglied geworden sind. Für die Erhaltung aller öffentlichen und privaten Werte, für den Schutz des menschlichen Lebens wie auch als Industrie-

zweig haben sie volkswirtschaftliche Bedeutung von hohem Maße erlangt und ihren Anteil an all diesem neben der organisierten Feuerwehr gefunden. Mit der zunehmenden Industrialisierung, insbesondere Motorisierung, d. h. dem steigenden Verbrauch sog. brennbarer und feuergefährlicher Flüssigkeiten, wie Benzol, Benzin, Öl u. ä., kommt unsere Lebensführung ohne den Schutz solcher brandbekämpfenden und -vernichtenden Hilfsmittel, die im Augenblick der Gefahr zur Hand sein müssen, nicht mehr aus. Darum hat auch die organisierte Feuerwehr, die mit dem ältesten, an sich vortrefflichen, aber nicht immer anwendbaren Feuerlöschmittel, dem Wasser, arbeitet, ihre frühere abwartende Haltung gegenüber den chemischen Feuerlöschmitteln aufgegeben und benutzt sie in steigendem Maße.

Ihre Anwendung ist hauptsächlich für die sog. Entstehungsbrände gedacht, deren Bedeutung dadurch erhellt wird, daß z. B. in der Textilindustrie etwa 78% aller Brände durch Handfeuerlöscher erfolgreich bekämpft werden. Doch sind auch größere Brände, deren Bewältigung im allgemeinen naturgemäß der Feuerwehr zufällt, mit Erfolg durch Anwendung chemischer Feuerlöschmittel bekämpft ja letztere von der Feuerwehr selbst zu Hilfe genommen worden, insbesondere in den sog. Großapparaten.

Neben den Anforderungen, die man an ein Feuerlöschmittel bezüglich seiner Handlichkeit, seiner Billigkeit sowie der notwendigen physiologischen Ungefährlichkeit stellen muß, wird man seinen eigentlichen wirksamen Eigenschaften, der löschenden Fähigkeit, am besten gerecht, wenn man einen kurzen Blick auf die einzelnen Vorgänge des Feuerlöschens und auf die Natur des Brandvorganges, ganz allgemein gesprochen, wirft. Das ist jedoch nur bedingt möglich; denn eine genaue oder umfassende wissenschaftliche Erklärung ist bei der überaus verwickelten chemisch-physikalischen Natur dieser Vorgänge und dem stetigen Wechsel der Bedingungen in der Praxis noch nicht angängig; wissenschaftliche Untersuchungen und Zahlen liegen als Beleg bisher nur in wenigen Fällen einfacherer Natur vor. Es gilt dies weniger für die rein chemischen Fragen, weitaus mehr für das thermische Gebiet, wiewohl es nicht weniger wichtig ist.

Da überwiegend auch aus festen und flüssigen Stoffen durch hohe Temperaturen entzündliche Gase oder Dämpfe entwickelt werden, die den eigentlichen Brandvorgang ermöglichen, sei als Beispiel genauerer Untersuchung herausgegriffen, was für den Löschvorgang bei einem brennbaren Gasgemisch bestimmter Art maßgeblich ist. Wird z. B. ein Methan-Luftgemisch durch Zuführung eines gasförmigen Löschmittels unentzündlich gemacht, so sind dafür neben der Menge dieses Löschgases auch seine Molekularwärme, seine Wärmeleitfähigkeit sowie seine Dichte von besonderer Bedeutung (H. F. Coward und Mitarbeiter, *Journ. chem. Soc. London*, **105**, 1859; **106**, 1522; *Ind. engin. Chem.* **18**, 970; Journ. Franklin Institute **203**, 161). Wärmetönungen sind ferner auch bei festen und flüssigen Löschmitteln von großer Wichtigkeit, indem eine mehr oder minder große Arbeitsleistung der Flamme dadurch erzwungen wird, daß sie die auf den Brandherd geworfenen Löschmittel erwärmt, zersetzt oder vergast und somit so viel eigene Wärme abgibt, daß die für alle Löschvorgänge erforderlichen Grenzen der Entzündung wirkungsvoll eingeschränkt werden. Hand in Hand damit geht das Ersticken der Flamme, d. h. der Abschluß der Sauerstoffzufuhr, wofür ein hohes *spez. Gew.* der Löschmittel im gasförmigen Zustande erforderlich sein wird. Rein mechanisch kann dieses Fernhalten bei festen, flüssigen und schaumförmigen Löschmitteln durch Bedecken, Inkrustieren oder Umhüllen des Brandherdes erreicht werden. Natürlich müssen die Löschmittel unbrennbar sein und nicht unerwünschte Nebenreaktionen am Brandherde auslösen, desgleichen ist für umfassenden Gebrauch Nichtleitfähigkeit gegenüber dem elektrischen Strom erforderlich; bei Materialbränden ist eine gewisse Tiefenwirkung erwünscht, bei offenen Flächenbränden in dünner Schicht kann ein starker Strahl zum Abreißen der Flamme gute Dienste leisten.

In der Praxis angewandte neuzeitliche Feuerlöschmittel und Feuerlöschapparate.

Trotz mancher Neuerungen unterscheidet man auch heute noch am einfachsten: Trocken-, Flüssigkeits- und Schaumlöscher. In den ersten verwendet man Bicarbonatpulver oder festes Kohlendioxyd, in der zweiten Art Wasser und wässerige Salzlösungen oder Tetrachlorkohlenstoff, bei den dritten z. Z. Schaum aus Kohlensäure, Wasser und Emulgierungsmittel.

Abb. 111. Schnitt durch den Trockenfeuerlöscher „Total", Typ J, der TOTAL G. M. B. H., Berlin. *1* Kohlensäureflasche; 2 Absperrventil; *3* Löschpulverbehälter; *4* Sicherheitsventil; *5* Verschlußdeckel; *6* Hauptverteilungsrohr; *7* Ausblaserohre; *8* Spritztülle; *9* Verschlußkappe.

I. Trockenlöscher.

Solche Apparate enthalten neben etwa 2—5% eines auflockernden und trocknenden Mittels Natriumbicarbonat in feiner Pulverform; dieses entwickelt schon bei verhältnismäßig geringer Temperatur löschendes Kohlendioxyd und bildet dabei Natriumcarbonat, das normalerweise chemisch unwirksam bleibt und als fester Körper zusammen mit dem unzersetzten Ausgangskörper abdeckend wirkt. Bei diesem Zerfall,



$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O,$$

entspricht der Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds bei 100° bereits 310 *mm* Quecksilberdruck.



Abb. 112. Typ J. Trockenhandfeuerlöscher Total der TOTAL G. M. B. H., Berlin, mit 7 *kg* Löschpulver und Schutzvorrichtung für Ventil und Düse.

Die Vorzüge des trockenen Löschens liegen auf der Hand. Wasserschäden, Verdunstungs- oder Frostgefahr kommen nicht in Frage; auch ist wertvoll, daß völlige Nichtleitfähigkeit vorhanden ist. Jedoch wird die Tiefenwirkung von Flüssigkeiten nicht erreicht, und das Verbleiben eines Rückstandes ist in einigen besonderen Fällen nicht erwünscht. Die Verwendung solcher Trockenlöscher bei den verschiedenartigsten Bränden, insbesondere Oberflächen-, auch Materialbränden, erscheint bemerkenswert vielseitig.

Handschleuderapparate, d. s. mit Bicarbonat gefüllte Fackeln, Röhren u. dgl., stellen ihres geringen Löschwertes wegen kein ernsthaftes Löschmittel dar und werden deshalb nicht mehr auf den Markt gebracht.

Hervorragende Bedeutung gewinnt das Löschen mit Bicarbonat erst in den durch Druckgas betriebenen Spritzapparaten mit Sicherheitsventil. Sie bestehen aus Stahlblechbehältern mit in der Regel seitlich angebrachter Druckflasche, die flüssige Kohlensäure enthält. Nach Öffnen des Ventilrades dieser Flasche strömt das Gas durch eine im Innern des Apparates angebrachte Röhrenanordnung mit vielen kleinen Öffnungen aus — s. Abb. 111 — und schleudert das Löschpulver in einem starken, bis zu 8 *m* langen Strahle durch die schnabelförmige Austrittsdüse auf den Brandherd. Dort erzielt die durch Druck und Hitze entstandene Kohlensäure, die im Verein mit den festen Massen des Pulvers als Löschwolke erscheint, die gewünschte Ablöschung.

Hier sind in erster Linie die Trockenfeuerlöschapparate der TOTAL G. M. B. H., Berlin (Abb. 112), zu nennen, die 98% reines Natriumbicarbonat und zur Auflockerung 2% Kieselgur enthalten. Die Apparate, die abstellbar sind, kommen als Handfeuerlöscher mit 5—7 *kg* Pulver in Gebrauch; auch besteht ein Auto-Total mit 4 *kg* Inhalt für Vergaser- und Motorenbrände, ferner ein fahrbarer Typ mit Schlauch, der 80 *kg* Löschpulver enthält, für größere Brandobjekte. Aus solchen Handfeuerlöschern besteht der Feuerschutz an Bord des Zeppelinluftschiffes, seit 1928 auch noch aus dem sogleich zu erwähnenden Polartotal.

Zu den trockenen Feuerlöschmitteln muß man auch das feste Kohlendioxyd rechnen, das auf dem Gebiete der Brandbekämpfung als eine bemerkenswerte Neuerung der letzten Jahre zu bezeichnen ist; über Herstellung s. Kohlensäure. Rein theoretisch betrachtet, läßt seine Anwendung als Löschmittel große Vorzüge voraussagen: Einmal wird die konzentrierte Form beim Vergasen viel schneller alle Lücken ausfüllen, die auch das bei schwereren Gasen unvermeidliche Diffundieren aus dem Brandraum verursacht; zum anderen wird eine sehr starke Abkühlung zur Mitwirkung kommen, denn die Sublimationswärme bei seinem *Kp* von $-78,5^0$ beträgt für 1 *g* 136,9 *cal.*, und ferner wird das Löschmittel ohne jeden Rückstand oder chemische Einwirkung vergasen; es ist nichtleitend und ohne Frostgefahr.

Alles dies hat sich auch in der Praxis bewahrheitet; nur ist z. Z. die Reichweite des ausgestoßenen Kohlensäureschnees noch nicht befriedigend; auch ist anzustreben, daß noch größere Mengen des flüssigen Kohlendioxyds in festes verwandelt werden. Jedenfalls hat das Löschen mit Kohlensäureschnee in Deutschland und Amerika in den letzten 3 Jahren festen Fuß gefaßt und wird insbesondere bei Bränden leicht entzündlicher Flüssigkeiten, wie Ölen aller Art, Benzin, Benzol, Spiritus u. ä., sowie in der Elektroindustrie mit Erfolg angewendet.

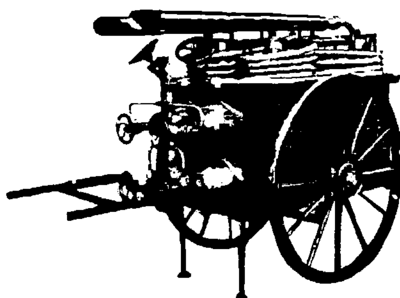


Abb. 113. Fahrbarer Polartotal mit zwei Kohlensäureflaschen, Hochdruckschlauch und Schneerohr der TOTAL G. M. B. H., Berlin.

Die *D. P. a.* K 90246 vom 12. Juli 1924 zum Löschen mit fester Kohlensäure ging in den Besitz der TOTAL G. M. B. H. über, die unter dem Namen Polartotal für Entstehungsbrände einen Handfeuerlöscher mit 4 *kg* flüssiger Kohlensäure in den Handel bringt.

Durch Einschlagen eines Schlagstiftes am Ventil einer Kohlensäuredruckflasche, die von einem Stahlblechmantel zylindrisch umgeben ist, wird die austretende flüssige Kohlensäure nach starker Drosselung durch eine Düse in einer röhrenartigen Vorrichtung zum Expandieren gebracht, verwandelt sich in Schnee und wird dann aus einem kurzen Ausstoßrohr herausgeworfen.

Die beste Auswirkung erlangt dieses Löschverfahren in dem fahrbaren Polartotal (Abb. 113), der auf einem zweirädrigen Wagen je nach Größe 2 bis 4 Kohlensäureflaschen mit je 25 *kg* Inhalt aufweist; hier verbinden Hochdruckschläuche von je 12 *m* Länge das Ventil zweier Flaschen mit einem sog. Schneerohr, einem langen, flachgedrückten Blechzylinder, aus dem der Schnee sofort nach Aufdrehen des Ventilrades der Flaschen heraustritt; seine Anwendung ist für größere Brandobjekte gedacht, für Feuerwehrzwecke kommen besondere Geräte in Anwendung, die bis zu 500 *kg* Kohlensäure mitführen.

Von ortsfesten Anlagen, die als wirksamer Feuerschutz für besonders feuergefährliche große Objekte, wie Ölschalter, Tanks, Lagerbehälter u. ä., benutzt werden, seien die mit automatischer Auslösung erwähnt. Der Einbau der kohlensäurezuführenden Rohre geschieht nach den Bedürfnissen der zu schützenden Anlage, beispielsweise bei einem Tank durch zahlreiche nach innen über den Rand des Behälters gebogene Enden, deren Mündungen in einiger Entfernung über dem

Flüssigkeitsspiegel leichtflüssige Schmelzlote tragen, so daß die Flamme nach Zerstörung derselben die Auslösung selbsttätig bewirkt. Die Schnelligkeit der Wirkung dieser Einrichtung ist sehr groß, so konnte z. B. ein brennender Benzoltank von 12 *m* Durchmesser in 20″ damit gelöscht werden. Derartige Anlagen stellen WALTHER & Co., Köln-Dellbrück, her, die sie zum Teil gemeinsam mit der TOTAL-G. M. B. H. in den Handel bringen.

Noch auf einem anderen Gebiete des Großfeuerschutzes, nämlich der Ausführung von Anlagen ähnlich dem Sprinkler- oder Beregnungsverfahren, ist die Firma WALTHER & Co. zu nennen. Das Löschmittel ist auch hier Kohlensäure, die aber nur in Gasform aus einem umfangreichen Röhrennetz schnell und in großen Mengen austritt. Das Verfahren dient dem Schutze großer Lagerhallen, Motorschiffe, der modernen elektrischen Großkraftwerke mit ihren wertvollen Generatoren, stark gefährdeten Transformatoren und Ölschaltern. Die Auslösung erfolgt selbsttätig, meist elektrisch, oder mit der Hand; gespeist wird das Verteilernetz von einer Batterie Kohlensäureflaschen oder von einzelnen Hochdruckbehältern, die bis zu 1100 *kg* und mehr flüssige Kohlensäure enthalten können, immer aber so, daß das Gas aus den Röhrenmündungen nur unter einem Druck von wenigen *Atm.* austritt und daß sich dabei in den zu schützenden Anlagen 40—50% und mehr Kohlendioxyd, auf den Rauminhalt bezogen, anreichern kann.

II. Flüssigkeitslöscher.

Die zum Löschen verwendeten Flüssigkeiten befinden sich in gut verbleiten Metallblechbehältern von konischer oder zylindrischer Form, die im Innern Windkessel und ein Steigrohr, das zur Ausspritzdüse führt, sowie normalerweise auch einen Säurebehälter aus Glas oder eine Hochdruckgaspatrone enthalten.

Handelt es sich um die eigentlichen Naßlöscher, so kommen hierfür überwiegend wässerige Lösungen von Natriumbicarbonat in Betracht, bei denen der zum Herausschleudern der Lösung nötige Druck durch Einwirkung der Säure auf das Carbonat erzeugt wird. Oben oder seitlich befindet sich am Behälter ein Schlagstift, der durch Aufstoßen das Säuregefäß zertrümmert und so durch die entstandene Kohlensäure einen Anfangsdruck von 4—5 *Atm.* hervorbringt. Die Spritzwirkung erreicht dabei bis zu 12 *m* Weite und 8 *m* Höhe; naturgemäß läßt sie gegen Ende nach. Gleichmäßigen Druck erzielt man mit den Naßlöschern, die eine mit flüssiger Kohlensäure gefüllte Hochdruckpatrone im Innern enthalten; sie werden fast alle durch ein Ventilrad betätigt. Sie sind abstellbar.

Da die Konzentration der wässerigen Lösung an Bicarbonat, um ein Auskrystallisieren zu vermeiden und leichtes Lösen zu ermöglichen, sich verhältnismäßig niedrig hält, ist das eigentlich löschende Agens hier das Wasser. Seine brandbekämpfenden Eigenschaften sind sehr wertvoll; so wird es in der Wirkung nach der Tiefe und in seinen Ansprüchen, die es an die Arbeitsleistung der Flamme stellt — die latente Verdampfungswärme des Wasser beträgt für 1 *kg* 539 *Cal.* —, nicht übertroffen und deshalb sind einige Firmen auch dazu übergegangen, mit reinem Wasser gefüllte Handfeuerlöscher herzustellen. Schon geringer Frost aber gefährdet sie schnell, auch solche mit Bicarbonatlösungen, und wo Wasserschäden unbedingt vermieden werden müssen, fallen sie gleichfalls aus.

Ihrer Verwendung nach sind alle Naßlöscher Sonderlöscher geworden. Mit Wasser oder wässerigen Salzlösungen kann man weder Brände, die unter elektrischer Spannung stehen, bekämpfen, noch in überwiegender Mehrzahl brennende Flüssigkeiten löschen; hier machen nur die noch zu beschreibenden Öllöscher eine Ausnahme. Auch in Brand geratenes Calciumcarbid, Leichtmetalle und alle sonstigen Brände, die durch Einwirkung des Wassers verschlimmert werden, sind keine geeigneten Objekte für Naßlöscher. Dahingegen leisten diese gute Dienste, wo es sich um das Ablöschen von Holz, Stroh, Papier, Stoff u. ä. handelt, also bei sog.

Materialbränden, bei denen die Durchglühung bekämpft werden muß und die Tiefenwirkung des Löschmittels eine besondere Rolle spielt.

Bei Frostgefahr muß man dem Wasser starke Mengen beispielsweise von Calcium- oder Magnesiumchlorid, von Glycerin oder anderen das Einfrieren verhindernden Zusätzen beimengen, die bis zu 30 und 35% betragen können. Ähnliche Salzlösungen enthalten die Naßlöscher auch, wenn sie für Wald- und Heidebrände benutzt werden, weil solche Zusätze gleichzeitig eine stärkere Löschwirkung zeigen. Das Fassungsvermögen der einzelnen Naßlöscher beträgt 6—12 *l*, ihre Nachfüllung wird verhältnismäßig leicht bewerkstelligt durch Auflösen einer Chemikalienpatrone in gewöhnlichem Wasser und durch Einsetzen eines Säurebehälters oder einer Hochdruckflasche.

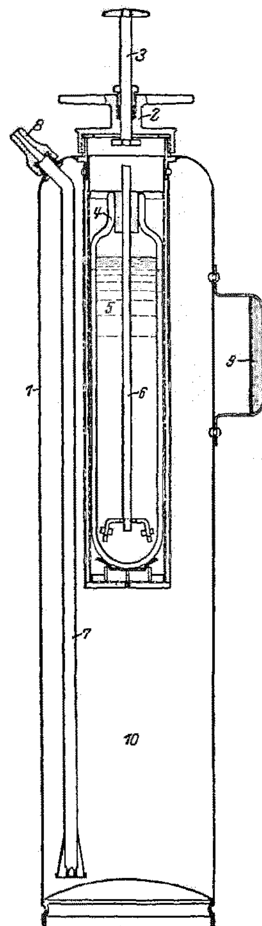


Abb. 115. Schnitt durch den Öllöscher Radikal F2 des RADIKAL-WERKES, Stuttgart.

1 Behälter; *2* Verschlußdeckel; *3* Schlagstift; *4* Säuregefäß; 5 Bicarbonatlösung; *6* Patronenschlagstift; *7* Steigrohr; *8* Spritzdüse; *9* Handgriff; *10* Löschflüssigkeit.

Am bekanntesten sind hier die kegelförmigen Handfeuerlöscher der MINIMAX A. G., Berlin (Abb. 114), die Bicarbonatlösung und Säuregefäß enthalten; ähnlich die Naßlöscher des RADIKAL-WERKES, Stuttgart. Beide Firmen teilen sich mit einer besonderen Ausführungsform, dem Sonderlöscher DR 8 W, der Wasser und einen Salzzusatz als Kälteschutz enthält, in die Belieferung der DEUTSCHEN REICHSBAHNGESELLSCHAFT, die mit diesem Feuerschutz z. B. die D-Zug-Wagen ausgerüstet hat. Hierhin gehören ferner die Apparate der DEUTSCHEN FEUERLÖSCHER-BAUANSTALT WINTRICH & CO., Bensheim i. H., sowie die Naßlöscher der PLUVIUS-GESELLSCHAFT, Berlin. Reines Wasser enthält der Hydro-Total der TOTAL G. M. B. H. und der Normaltyp des RADIKAL-WERKES, Stuttgart.



Abb. 114. Naßhandfeuerlöscher der MINIMAX A. G., Berlin, Minimax B mit 9 *l* Löschwasser, Sicherheitsaufhänger und Reservefüllung.

In letzter Zeit sind noch als besondere Abart der Naßlöscher die sog. Öllöscher aufgetreten, deren Löschwasser aus hochprozentiger Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung — etwa 25% — besteht und außerdem Glycerin und wenig andere Zusätze enthält. Trotz dieser einfachen Zusammensetzung werden sie mit auffallendem Erfolge bei bestimmten Bränden, so von hochsiedenden Schwerölen aller Art, von fetten Lacken, Speisefetten, auch von Stearin, Paraffin u. ä., benutzt.

Ein Tank mit mehreren 100 *kg* Lein- oder Maschinenöl, zum Überkochen gebracht, ist, wenn er bis zu 10' in Brand gehalten wird, kein Entstehungsbrand mehr und überhaupt kein leichtes Löschobjekt. Dennoch wurden bereits in vielen Fällen solche und ähnliche Brände, z. B. von 3—6 Handfeuerlöschern dieses Typs, die je 10—12 *l* Inhalt Löschflüssigkeit bergen, sicher gelöscht. Dies zeigt, daß man mit Wasser und Chemikalien auch brennbare Flüssigkeiten bestimmter Art ohne besondere Kunstgriffe löschen kann und daß die Praxis des Feuerlöschens oft Erfolge aufweisen kann, die die Theorie nicht immer voraussagen kann. Auf welchen Ursachen hier die Löschwirkung beruht, ist noch nicht ganz geklärt. Es liegt nahe, z. B. für die Fettsäuren eine Verseifung anzunehmen, doch ist die gleiche Löschwirkung auch bei völlig unverseifbaren Verbindungen, wie Paraffin und Maschinenölen, vorhanden. Sicher ist, daß das stark alkalische Löschwasser eine leichte Benetzbarkeit und damit eine verhältnismäßig schnelle Bedeckung der brennenden Oberfläche ermöglicht und daß fernerhin der Wasserdampf des Löschmittels sich mitbetätigen wird. Eine emulgierte Öl-, Soda- oder Pottaschelösung besitzt auch Schaumfähigkeit, was zum äußeren Bilde des Löschvorganges passen würde.

Unabhängig davon und jüngeren Datums sind, wie hier gleichfalls erwähnt werden soll, Versuche in Amerika, die mit *konz.* wässerigen Salzlösungen beliebiger Art in ähnlicher Weise Löschwirkungen sogar an Benzin zu erzielen suchen. Erfolgreich sind sie jedoch nur innerhalb enger Grenzen, so daß eine praktische Anwendung z. Z. nicht in Frage kommt. Da diese Salzlösungen versprüht werden müssen und bekanntlich auch Wasserdampf allein in einigen besonderen Fällen an brennbaren Flüssigkeiten Löschwirkung zeigt, scheint hauptsächlich sein Einfluß maßgeblich zu sein und der Salzzusatz mehr oder weniger nebensächlich (vgl. auch THOMAS und HOCHWALT, *Ind. engin. Chem.* **20**, 575; Oil Gas Journ. 27, 14, 142, 147, 148).

Von Öllöschern sind bis jetzt im Handel bekannt ein Sondertyp des RADIKAL-WERKES, Stuttgart (Abb. 115), mit Säurebicarbonatpatrone und der Öl-Total der TOTAL G. M. B. H., Berlin, mit einer Kohlensäuredruckflasche, beide Apparate auch für Materialbrände wirksam.

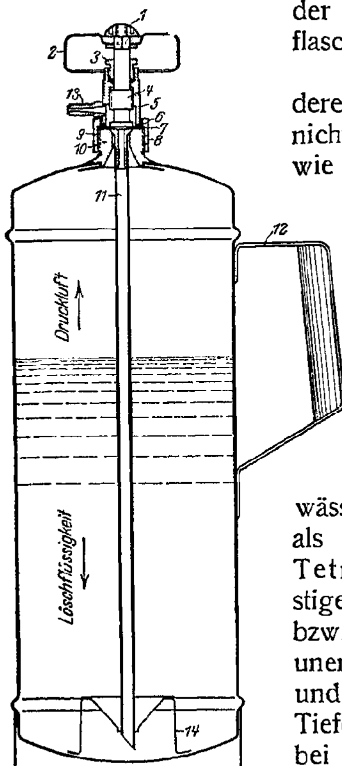


Abb. 116. Handfeuerlöscher A 4 der DEUTSCHEN FEUERLÖSCHER-BAUANSTALT WINTRICH & CO., Bensheim (Hessen).

1 Rundmutter; *2* Handrad; *3* Stopfbüchse; *4* Ventilspindel; *5* Ventiloberteil; *6* Bleiring; *7* Bleischeibe; *8* Madenschraube; *9* Überwurfmutter; *10* Einlötnippel; *11* Steigrohr; *12* Handgriff; *13* Spritzdüse; *14* Steigrohrführung.

Eine weitere Löschflüssigkeit wässeriger Art für besondere Zwecke, nämlich für die bisher schwierige und oft nicht ungefährliche Bekämpfung brennender Staubarten wie der von Braunkohle, Korkmehl u. a., erhält man durch das neuerdings von der *I. G.* eingeführte Erkalen. Setzt man nämlich gewöhnlichem Wasser 2—2,5% dieses organischen Netzmittels hinzu, so erhält man eine Lösung, die den sonst durch Wasser schwer benetzbaren Staub leicht emulgiert und damit einen Brand desselben wirksam bekämpft. Das kann unter anderm vorteilhaft geschehen aus Handfeuerlöschern, die aber Vernebelungsdüsen tragen müssen.

Als ein gutes Ersatzmittel für Wasser oder wässerige Lösungen, das eine vielseitigere Anwendung als diese gestattet, dient schon seit längerer Zeit der Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Er besitzt einen günstigen Verdampfungs- und Erstarrungspunkt von + 76,7° bzw. — 23°, verdunstet ohne Rückstand und ist praktisch unentzündlich; seine Dämpfe sind 5mal schwerer als Luft und nichtleitend; als Flüssigkeit besitzt er eine gewisse Tiefenwirkung, doch findet er seine Hauptverwendung bei Oberflächenbränden, wie sie schon gekennzeichnet wurden. In diesen Eigenschaften ist er bisher durch andere organische Verbindungen nicht recht zu ersetzen gewesen.

In den Vereinigten Staaten ist der Tetrachlorkohlenstoff das verbreitetste Mittel für Flüssigkeitslöscher geworden, und es wurden 1926 z. B. daselbst 604 000 Feuerlöscher hergestellt, davon waren 342 000 Stück Tetralöscher (VOIGT, *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 502). In Amerika sowie in Holland, Frankreich und England unterliegt seine Anwendung als Feuerlöschmittel keiner Einschränkung. Leider ist er aber als organische Verbindung in der Hitze zersetzlich bzw. oxydierbar und kann dann Salzsäure und Phosgen, manchmal auch Chlor bilden. (A. C. FIELDNER und Mitarbeiter, Journ. Franklin Institute **190**, 453. — Bericht des Tetraausschusses, Feuerschutz 3, 28 [1922]; E. BIESALSKI, *Ztschr. angew. Chem* **37**, 314; E. GLASER und S. FRISCH, ebenda **41**, 263; **42**, 204. — J. VOIGT, ebenda **41**, 501; Jahresbericht der CHEM.-TECHN. REICHSANSTALT **1926**, 16; **1927**, 57).

Um die chemischen und physiologischen Begleiterscheinungen des Löschverfahrens mit Tetrachlorkohlenstoff zu begutachten, trat in Deutschland im Jahre 1922 ein Ausschuß zusammen, der vom REICHSVERBAND DEUTSCHER FEUERWEHRINGENIEURE sowie vom PREUSSISCHEN FEUERWEHRBEIRAT zusammenberufen war

und aus Feuerschutzfachleuten, Chemikern und industriellen Vertretern der in Frage kommenden Feuerlöscher bestand. Nach eigenen praktischen Versuchen kam man zu dem Ergebnis, daß der Tetrachlorkohlenstoff ausgezeichnete Eigenschaften als Löschmittel besitzt und daß er in dieser Eigenschaft ohne gesundheitliche Gefährdung für die Löschmannschaften verwendet werden kann, wenn es sich nicht um ungeeignete Brandobjekte, wie z. B. Spiritus oder Holzwolle, um Brände in Kellern oder in engen, geschlossenen Räumen handelt und vom Löschmittel nicht zu große Mengen — im allgemeinen 2 *l* — angewendet werden.

Das rein Apparative dieser weit verbreiteten Flüssigkeitslöscher gleicht dem der Naßlöscher, nur daß nunmehr fast alle Herstellerfirmen zum abstellbaren Ausspritzen Hochdruckpatronen mit Kohlensäure oder Überdruck von Stickstoff oder Luft benutzen. Abb. 116 stellt einen Schnitt des Handfeuerlöschers der DEUTSCHEN FEUERLÖSCHER-BAUANSTALT WINTRICH & Co., Bensheim (Hessen) dar; er ist mit $2^1/_2$ *l* Tetrachlorkohlenstoff gefüllt und wird durch Druckluft betätigt.

Mit Ausnahme der TOTAL G. M. B. H. und der PLUVIUS-GES. bringen alle Naßlöscherfirmen auch „Tetra"-Apparate in den Handel, so daß eine namentliche Aufzählung sich hier erübrigt. Zu erwähnen wären noch die Polex-Feuerlöscher der DEUTSCHEN FEUERLÖSCHAPPARATE-GES., Berlin.

Sie alle dienen als Feuerschutz in der Elektroindustrie sowie bei Bränden von Benzin, Benzol, Öl, Petroleum u. ä., ein kleinerer Autotyp für Vergaser- und Motorbrände.

Außer Tetrachlorkohlenstoff hat man auch das niedrig siedende und schwer brennbare Methylbromid, CH_3Br, als Feuerlöschmittel einzuführen gesucht, doch böse Erfahrungen damit gemacht. Ein unzweifelhaft durch Vergiftung mit diesem Mittel beim Füllen von Feuerlöschapparaten hervorgerufener Todesfall in Wien (K. MEIXNER, Vergiftung durch Dämpfe des Feuerlöschmittels Polein [Methylbromid]. Beitr. z. gerichtl. Mediz. 8, 10; E. GLASER, Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. **12**, 470) spricht dem Methylbromid als uneingeschränkt zu benützendem Feuerlöschmittel das Urteil. Die löschenden Eigenschaften chemischer Verbindungen dürfen nicht allein das Kriterium gewissenhafter Erfinder und Hersteller sein.

III. Das Löschen mit Schaum,

das als letzte Gruppe hier behandelt werden soll, verdient besonderes Interesse, weil es, schon jetzt zu hoher Ausbildung gebracht, auch in der Zukunft allem Anschein nach eine gewichtige Rolle spielen und ein ernster Wettbewerber des Löschens mit Wasser, wie es die Feuerwehr bisher ausübt, werden dürfte.

Schaum ist nach der Auffassung der Kolloidchemie ein disperses Gebilde, bei dem das Dispersionsmittel flüssig, die disperse Phase gasförmig ist; und zwar liegen die Verhältnisse immer so, daß für das gleiche Volumen Schaum nur etwa $^1/_{10}$ des entsprechenden Flüssigkeitsvolumens, in vorliegenden Fällen ausschließlich Wasser, benötigt wird. Schaum wird auf einfache Weise durch Mischung von Gas oder Luft mit einem in Wasser gelösten schaumerzeugenden Mittel hervorgebracht. Letzteres ist heute wohl ausschließlich Saponin, das Glucosid der Quillajarinde, das einen Schaum von guter Beständigkeit und Zähigkeit liefert. Die dem Schaum eigentümlichen Löschwirkungen bringt er allein durch Luftabschluß, Bedecken und Umhüllen, nur in geringem Maße durch seine Wärmekapazität zuwege, indem er langsam, doch sicher, den Brandherd abschließt.

In den neuzeitlichen Großapparaten ist sozusagen eine ununterbrochene Schaumerzeugung möglich, die also dem Dauerspritzbetrieb der Feuerwehr zu vergleichen ist. Zwar fehlt noch die starke Reichweite, doch ist bei gleicher oder in vielen Fällen besserer Löschkraft weniger Wasser nötig, und der Überschuß des Löschmittels richtet beim Schaumverfahren nicht wie so häufig beim Wasser größeren Schaden an, als notwendig ist. Löschen mit Schaum, könnte man sagen, bedeutet die gesteigerte Löschkraft von Wasser und Gas zusammen, wobei verschiedene Nachteile jedes einzelnen Teiles fortfallen. Bedeutungsvoll ist weiterhin, daß sich Schaum auch durch sehr lange Schläuche und Röhren ohne besonderen

Nachteil leiten und ausspritzen läßt, womit sich das aussichtsreiche Bild, das das Löschen mit Schaum im allgemeinen bietet, abrundet.

Obwohl ohne Tiefenwirkung, vermag der Schaum doch, in großen Massen erzeugt, so umhüllend zu wirken, daß er auch für Materialbrände in Frage kommt. Seine Stärke aber ist die Bekämpfung von Oberflächenbränden, die er selbst bei erstaunlichem Ausmaß der Objekte bewältigt, übrigens unter Beihilfe seiner außerordentlich geringen Dichte, die etwa 0,13 beträgt.

Dagegen kommt er nicht in Frage für Brände, die unter starker elektrischer Spannung stehen; das bedingt die wässerige Natur seiner Zusammensetzung, und damit sind ihm auch andere Grenzen gezogen, nämlich da, wo kein Wasser vorhanden ist oder dieses, wie in dem katastrophalen Winter 1928/29, oft restlos gefroren war.

Der Chemiker LAURENT in Petersburg war der erste, der um 1906 die Eignung des Schaums für Feuerlöschzwecke erkannte. Seine Ideen fanden eine praktische Form u. a. im Handfeuerlöscher Perkeo, der heute von der MINIMAX A. G., Berlin, für kleinere Brandobjekte hergestellt wird. In Material und Form ähnelt er dem schon geschilderten Typ der Flüssigkeitslöscher. Er birgt in seinem Innern neben dem Löschwasser getrennte Lösungen von Soda-Saponin bzw. Säure, die durch eine sonst gänzlich verschwundene Handhabung, nämlich einfaches Umkippen des Apparates, sich mischen, Kohlendioxyd entbinden und den entstehenden Schaum unter Druck ausspritzen oder nach Anbringung eines Rohres mit breitem Kopf ausgießen.

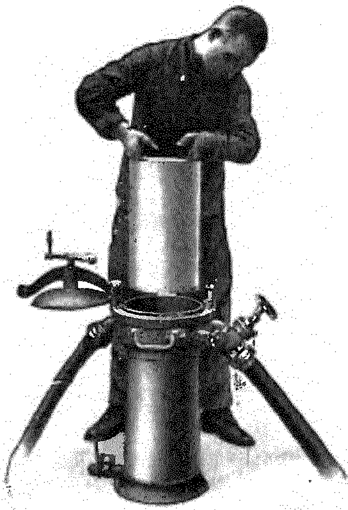


Abb. 117. Einsetzen der Pulverkartusche in den geöffneten Minimax-Schaummörser der MINIMAX A. G., Berlin.

Von weit größerem Interesse sind aber in dieser Gruppe die sog. Großapparate, bewegliche oder ortsfeste Anlagen, die für die Praxis erst Bedeutung gewannen, als man die obige Art der Schaumerzeugung verließ und in vereinfachtem Verfahren zu gesteigerter Arbeitsleistung gelangte. Das geschah durch Mischung der trockenen Chemikalien, an die man zur Schaumbildung fließendes Wasser heranführt, wie dies STANZIG und KÖNIG in Wien zuerst taten. Hierzu setzt man in das Innere solcher Apparate große Kartuschen, die in Pulverform Natriumbicarbonat, Saponin und Aluminiumsulfat oder Oxalsäure enthalten (Abb. 117); wird die Wasserzuführung auf der einen Seite an den Hydranten der Wasserleitung angeschlossen oder mit einer Druckspritze verbunden, so läßt sich der Schaum auf der Austrittsseite durch Schläuche zum Brandherd leiten, wo er gespritzt, gegossen oder versprüht werden kann. Das ist das Prinzip des Schaummörsers, den man anwenden wird, wo die Größe des Brandes abschätzbar ist und nach Verbrauch einer Kartusche die Löschung beendet sein wird. Doch kann nach Umschalten einer Doppelleitung auch ein zweiter Apparat in Tätigkeit treten, während der erste inzwischen von neuem beschickt wird.

Ununterbrochene Schaumerzeugung mit nur einer Apparatur gewährt der Schaumgenerator, eine größere Ausführung, deren Schnitt die Abb. 118 zeigt; in diesen wird im Verwendungsfalle — in Ruhe steht er leer —, nachdem das Wasser, wie schon geschildert, angeschlossen ist, die fertige Schaumpulvermischung von oben eingeschüttet, worauf sie über einen Regulierkegel in einen unteren Trichter fällt; hier ist das Ende der Wasserzuführung zu einem Strahlkopf mit sechs Ejektoren umgebildet, die nun saugend und mischend Pulver und Wasser zusammenbringen und durch Fangdüsen in einen Raum hineindrücken, aus dem

der gebildete Schaum weitergeleitet werden kann. Inhaberin der Patente für das Löschen mit Schaumhandfeuerlöschern in Deutschland ist bis Sommer 1929 die MINIMAX A. G., Berlin. Wir haben es hier z. Z. ausschließlich mit Apparaten dieser Firma zu tun, von denen zu sagen ist, daß sie bereits einen hohen Stand der Durchbildung zeigen. In dem Schaumgenerator, der schon in Amerika mit seiner stark entwickelten Schaumlöschindustrie Vorbilder hat, muß man einen bemerkenswerten Beitrag für die Entwicklung neuzeitlicher Feuerlöschapparate erblicken.

Die Ausführungsform 6 E, s. Abb. 119, besteht in ihrem oberen und unteren Teil aus verbleitem Kupferblech und wiegt bei 48 *cm* Durchmesser und 120 *cm* Höhe 97 *kg*. Sie ist unter anderm mit Druckmanometer, zusammenwirkender Wasser- und Schaumpulverregelung und außer den schon geschilderten Anschlüssen mit einer Entwässerung versehen und kann in der Minute bis zu 6000 *l* Schaum erzeugen; sie wird unter anderm auch von der städtischen Feuerwehr in Berlin bei größeren Bränden, namentlich von Öl, benutzt.

In kleineren Ausmaßen ist der Schaummörser (Abb. 117) gehalten, der zylindrische Form hat und einen abnehmbaren Deckel mit Bügelverschluß; bei einem erforderlichen Mindestdruck von 3 *Atm.* kann er aus einer Kartusche mit 35 *kg* Pulver bis zu 2500 *l* Schaum liefern.

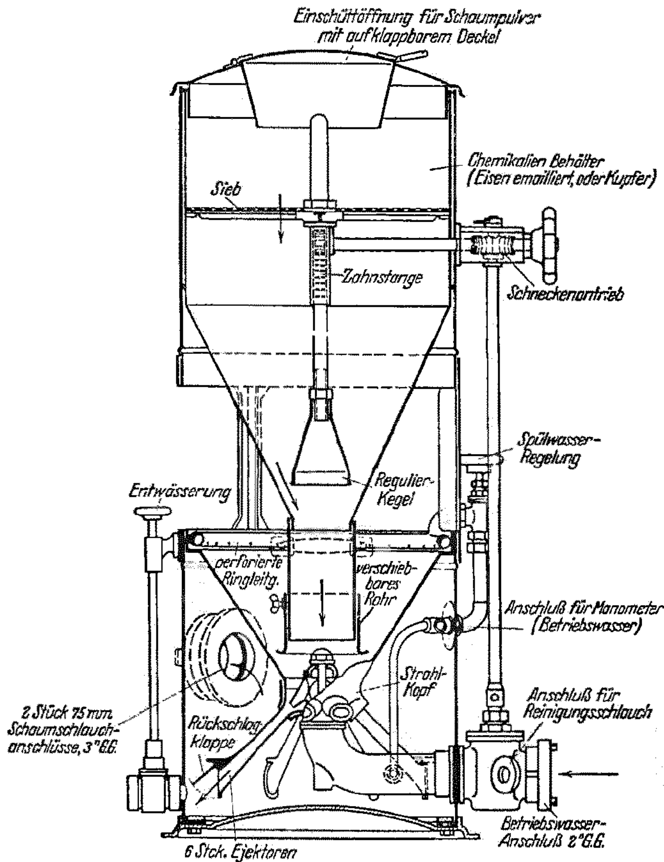


Abb. 118. Schnitt durch einen Schaumgenerator der MINIMAX A. G., Berlin.

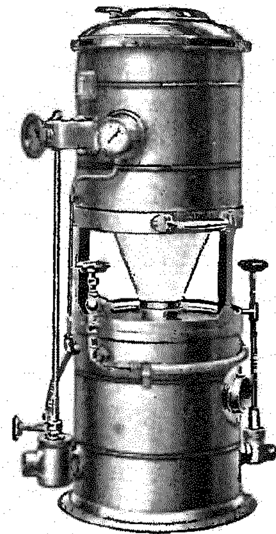


Abb. 119. Schaumgenerator 6 E der MINIMAX A. G., Berlin.

Es gibt ferner noch Schaumakkumulatoren mit begrenzter Schaumerzeugung, die so angeschlossen werden können, daß ihre Auslösung selbsttätig an der gefährdeten Stelle geschieht. Einkammerakkumulatoren arbeiten im wesentlichen nach dem Schaummörserprinzip, solche mit zwei Kammern erzeugen erst am Brandherd in Mischköpfen aus getrennt herangeführten Lösungen den Schaum. Auch als Großanlage läßt sich das Schaumlöschverfahren ausbauen, wobei dann das für den Großfeuerschutz unter gasförmiger und flüssiger Kohlensäure Gesagte im wesentlichen seine Geltung behält.

Schon heute läßt sich indes überblicken, daß das übliche Schaumlöschverfahren weiterhin zu vereinfachen ist, u. zw. durch Verzicht auf die Mitwirkung der Kohlensäure. Dies fällt umso leichter, als ihre Löschwirkung entgegen der

landläufigen Annahme ohne Bedeutung ist, da Luftschaum, wie praktisch bereits feststeht, genau denselben Erfolg zeitigt; ja, Schaum bestimmter feiner Größe aus Sauerstoff oder selbst aus Knallgas – letzteres nur als wissenschaftliches Experiment im Kleinen – verhält sich beim Löschen wie Kohlensäureschaum (E. Biesalski, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 853). Luftschaum braucht also als festen Bestandteil nur noch Saponin. Wendet man Feinschaum an, d. h. Schaum mit verhältnismäßig kleinen Bläschen, dessen Herstellung keinen größeren Schwierigkeiten begegnet, könnte eine weitere Verbesserung erzielt werden, da er größere Beständigkeit und Bedeckungsfähigkeit aufzuweisen scheint.

Wenn man will, kann man zu den Feuerlöschmitteln auch Explosivstoffe, wie Dynamit oder Nitroglycerin, rechnen; sie werden in Amerika bei brennenden Ölquellen, vor deren gewaltigen Feuersäulen jedes andere Mittel versagt, gebraucht und reissen durch den Luftdruck ihrer Explosion die Flammen ab.

Eine eingehende Schilderung der im Auslande üblichen Feuerschutzmittel ist hier nicht möglich. Zusammenfassend sei gesagt, daß grundsätzlich die hier beschriebenen Feuerlöschmittel und ihre Anwendung dieselben bleiben; während die Vereinigten Staaten überwiegend Tetrachlorkohlenstoff, Schaum und Kohlensäureschnee bevorzugen, sind für die übrigen Länder auch Trocken- und Naßlöscher von Bedeutung. Auf dem Gebiete der Feuerlöschmittel und der Löschapparate sind zweifellos Deutschland und die Vereinigten Staaten führend, was sich schon im Fehlen einer Einfuhr fremder Löschapparate bei beiden Ländern ausdrückt.

E. Biesalski.

Feuerungsanlagen sind Einrichtungen zur Verbrennung brennbarer Stoffe (Brennstoffe) mit dem Zweck, die durch die Verbrennung freiwerdende Wärme zur weiteren Verwendung zu gewinnen. Die Ausgestaltung der Feuerungsanlage richtet sich einmal nach der Art des zur Verwendung kommenden Brennstoffs, andererseits nach dem besonderen Verwendungszweck. Nach Art des Brennstoffs unterscheidet man allgemein: 1. Feuerungen für feste, 2. Feuerungen für flüssige und 3. Feuerungen für gasförmige Brennstoffe. Bei den Feuerungen für feste Brennstoffe ist weiterhin noch zu unterscheiden zwischen Feuerungen für stückige und solche für staubförmige Brennstoffe (Kohlenstaubfeuerungen). Die Einrichtungen der verschiedenen Feuerungsarten weichen in verschiedener Hinsicht voneinander ab. Aber auch der Verwendungszweck übt auf die Ausgestaltung der Feuerungsanlage einen Einfluß aus, und eine Dampfkesselfeuerung ist in anderer Weise ausgestaltet als eine Feuerung für Hochöfen (s. Eisen, Bd. IV, 230), Schmelzöfen u. dgl. Im nachstehenden sollen nur solche Feuerungsanlagen angegeben werden, bei denen die Verbrennung getrennt vom Verwendungszweck erfolgt. Alle diese Feuerungsanlagen haben verschiedene gemeinsame Teile – gleichviel, für welche Brennstoffart sie bestimmt sind – u. zw.: das Feuergeschränk, den Verbrennungsraum, die Feuerzüge und den Schornstein oder Kamin.

Das Feuergeschränk, in der Regel aus Gußeisen, begrenzt die Feuerung nach vorn zu und enthält die Öffnungen zur Zuführung des Brennstoffs und der Verbrennungsluft sowie zur Entfernung fester Verbrennungsrückstände. Im Verbrennungsraum erfolgt die eigentliche Verbrennung, d. h. die Verbindung der brennbaren Stoffe mit dem Sauerstoff der Verbrennungsluft. Durch die Feuerzüge werden die bei der Verbrennung entstehenden Verbrennungsgase nach dem Schornstein abgeleitet, durch den sie in einer gewissen Höhe ins Freie entweichen.

Feuerungen für feste Brennstoffe.

Die einfachste Feuerstelle ist das offene Feuer (etwa in Gestalt eines Holzhaufens), wobei die atmosphärische Luft, die den nötigen Sauerstoff für die Verbrennung hergibt, von allen Seiten an den Brennstoff herantreten kann. Dabei erfolgt die Abgabe der Wärme nach allen Seiten an die umgebende Luft, und dem

gewünschten Verwendungszweck wird nur ein kleiner Betrag der erzeugten Wärme zugeführt. Für praktische Verhältnisse ist demgegenüber ein möglichst großer Teil der entstehenden Wärme für einen bestimmten Verwendungszweck nutzbar zu machen; auch sind die entstehenden Verbrennungsprodukte (Verbrennungsgase) ständig und ohne Belästigung für die Umgebung abzuführen. Der Raum, in welchem die Verbrennung des Brennstoffs erfolgt, wird daher rings von hitzebeständigen Stoffen (Schamottemauerwerk) umgeben, und die Verbrennungsgase werden durch Kanäle (Feuerzüge), deren Wandungen ebenfalls aus genügend widerstandsfähigem Material gegenüber der Wärmeeinwirkung bestehen, nach dem Kamin oder Schornstein abgeführt. Auf diesem Wege wird meist noch ein weiterer Betrag an Wärme für den Verwendungszweck gewonnen.

Die einzelnen Teile einer Feuerung. In Abb. 120 ist die prinzipielle Einrichtung einer Feuerungsanlage für einen Dampfkessel dargestellt; die entsprechenden Teile finden sich auch an jeder anderen Feuerung für feste Brennstoffe.

Der Brennstoff wird auf den Rost R aufgegeben. Er wird durch Platten mit Löchern oder durch Stäbe gebildet (vgl u.), die zwischeneinander Spalten freilassen. Durch diese Öffnungen oder Zwischenräume kann wohl die Verbrennungsluft von dem Aschenfall A her eintreten, ein Durchfallen der Brennstoffe ist aber vermieden. Durch die Feuertür T erfolgt das Einbringen frischen Brennstoffs (bei Handbeschickung) sowie das Schüren und Reinigen des Rostes von Verbrennungsrückständen. Die Verbindung zwischen Feuertür und Rost wird durch die Schürplatte P hergestellt, die zugleich als vordere Stütze des Rostes dient; gleichzeitig soll die Verbrennungszone durch sie weiter von der Feuertür weg verlegt werden, um die Ausstrahlung von Wärme nach dem Heizerstand H zu vermindern. Über dem Rost befindet sich der Verbrennungsraum V, wo die Verbrennung stattfindet, unterhalb des Rostes der Aschenraum A, von wo aus in der Hauptsache die Zuströmung der Verbrennungsluft erfolgt. Die durch die Spalten des Rostes fallenden Aschenteile finden im Aschenraum (auch Aschenfall) für eine gewisse Zeit Aufnahme und werden von hier in gegebenen Zeiten durch die Aschenfalltür T_1 entfernt. Nach vorn zu ist die Feuerung durch das meist aus Gußeisen bestehende Feuergeschränk G vom Heizerstand H abgeschlossen. Feuertür und Aschenfalltür sind am Feuergeschränk befestigt. Den hinteren Abschluß des Rostes bildet die Feuerbrücke B; sie trennt den Feuerraum von den Feuerzügen und verhindert, daß Brennstoff hinter den Rost in die Feuerzüge gelangt; andererseits ist die Feuerbrücke auch dazu bestimmt, eine Durchwirbelung der über sie hinwegziehenden Verbrennungsgase und eine Verbrennung etwa noch brennbarer Gase herbeizuführen. Hinter der Feuerbrücke beginnen die Feuerzüge Z, durch welche die Verbrennungsgase nach dem Schornstein geführt werden. Die Feuerzüge endigen im Fuchs F, der die Verbindung zwischen den Feuerzügen und dem Schornstein S_1 herstellt. Dieser nimmt die Gase vom Fuchs her auf und leitet sie ins Freie. Der Schornstein ist dem Prinzip nach ein mindestens 20 m hoher gemauerter senkrechter Kanal (oder auch ein Eisenrohr), der weiterhin den Zweck hat, den erforderlichen Zug hervorzubringen (vgl. Zugkraft).

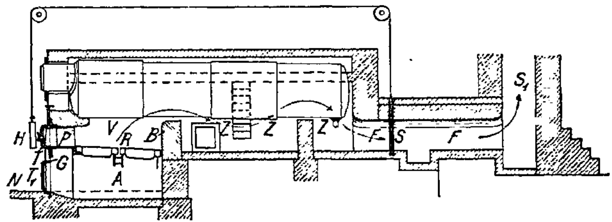


Abb. 120. Feuerungsanlage.

Am Ende der Feuerzüge (oder im Fuchs) befindet sich meist auch die Regelungsvorrichtung für die Rauchgase, der Rauch- oder Essenschieber S, auch Kanalschieber genannt. Er ist an einer Kette aufgehängt, die über Rollen führt und am Heizerstand endet, um von hier aus betätigt zu werden; statt dessen verwendet man auch drehbare, an der gleichen Stelle eingebaute Klappen, die durch eine Stange vom Heizerstand bedient werden Durch Verändern der Stellung des Rauchschiebers (Klappe) wird die an dieser Stelle hindurchströmende Gasmenge und damit die vom Schornstein her wirkende Zugkraft (vgl. u.), die ein Zuströmen der Verbrennungsluft bewirkt, verändert.

Die Einmauerung. Die Wände der Feuerung (des Verbrennungsraumes) wie auch die Wandungen der Feuerzüge haben einen mehrfachen Zweck zu erfüllen. Zunächst sollen sie nach außen hin die Wärme abhalten, weiter genügende Standfestigkeit aufweisen und schließlich sollen sie den Eintritt von Luft an unbeabsichtigten Stellen (falsche Luft) verhindern. Die Wände sind daher in genügender Stärke (40 cm und mehr), die Innenwandungen des Feuerraumes in feuerfestem Schamottemauerwerk auszuführen, ebenso alle übrigen Stellen der Feuerzüge, welche Temperaturen über 700—800° ausgesetzt sind. Zwecks Verhinderung der Überleitung von Wärme durch das Mauerwerk nach außen hin werden in den

Umfassungswänden nicht selten Luftschichten angeordnet. Die Gesamtwanddicke wird dadurch jedoch größer, wenn die Teilwandungen genügend stark gehalten werden.

Zur Vermeidung des Eindringens von kalter Luft durch die Umschließungswandungen ist es erforderlich, das Reißen des Mauerwerks zu verhindern, was durch gute Verankerung geschieht. Es genügt hierfür die Einfassung der Mauerkanten durch kräftige Winkeleisen und die Anordnung von kräftigen Schienen in bestimmten Abständen; durch besondere Längs- und Queranker werden diese Winkeleisen und Schienen gegenseitig versteift und gehalten. Erforderliche Mauerwerksöffnungen (z. B. für Einsteige- und Reinigungsöffnungen) werden nach innen zu mit Schamottesteinen zugestellt; nur für den äußeren Verschluß werden eiserne Türen verwendet, von denen auf diese Art die größte Hitze abgehalten ist. Dadurch wird auch ein besseres Dichthalten zwischen Mauerwerk und eingesetzten Eisenrahmen erzielt.

Feuerungsarten. In bezug auf die Neigung des Rostes unterscheidet man, je nachdem der Rost eine mehr waagrechte oder eine mehr schräge Lage einnimmt, Planrost und Schrägrost. Bei dem Planrost liegt die Rostfläche entweder ganz waagrecht, oder sie ist zur Waagrechten schwach geneigt, etwa in einem Winkel von 5—8°. Demgegenüber weist der Rost bei den Schrägrostfeuerungen eine Neigung von 25—50° auf. Dieser Neigungswinkel richtet sich nach der Art des Brennstoffs. Der Schrägrost selbst kann nach oben hin eine ebene Fläche bilden, genau wie beim Planrost: man spricht dann vom schrägliedenden Planrost (gewöhnlich als Schrägrost bezeichnet); oder der Rost ist treppenartig gestaltet, indem treppenartig übereinandergestellte Platten oder Stufen verwendet werden: man hat dann einen Treppen- oder Stufenrost. Bei einzelnen Feuerungsarten werden Roststäbe von besonderer Gestalt verwendet, wodurch auch die obere Fläche des Rostes besonders gestaltet wird (etwa treppenartig oder wellenförmig).

Bei Dampfkesseln unterscheidet man nach der Lage der Feuerung zum Kessel: Innenfeuerung, Unterfeuerung und Vorfeuerung. Bei der Innenfeuerung (vgl. Bd. **III**, 525 ff, Abb. 143—145) befindet sich der Verbrennungsraum (und damit der Rost) in einem besonderen Teil des Kessels, dem Flammrohr oder der Feuerbüchse. Bei dieser Anordnung wird ein großer Teil der Wärme vom Kessel infolge Einstrahlung gewonnen. Die Verbrennungstemperatur ist dadurch niedriger, und die Verbrennungsgase kühlen sich unter sonst gleichen Verhältnissen an den Kesselwandungen auf niedrigere Temperaturen ab als bei Unter- oder Vorfeuerungen. Bei der Unterfeuerung (vgl. Bd. **III**, 528, Abb. 146) sind der Verbrennungsraum und der Rost unterhalb der Kesselfläche angeordnet; zum Teil ist die Feuerung also auch hier durch Mauerwerk umschlossen. Die durch Einstrahlung in den Kessel übergehende Wärmemenge ist kleiner als bei der Innenfeuerung. Bei der Vorfeuerung befinden sich Verbrennungsraum und Rost vor dem Kessel und sind rings von Mauerwerk umgeben. Deshalb wird dabei nur ein geringer Wärmebetrag durch Einstrahlung gewonnen. Die Verbrennungstemperatur ist hoch, und bei gleichen Verbrennungsgasmengen kühlen sich die Gase bis zum Kesselende nicht so tief ab. Infolge der höheren Temperatur im Feuerraum ist es leichter möglich, eine vollkommene Verbrennung zu erreichen. Doch eignen sich diese Feuerungen infolge der hohen Verbrennungstemperatur und der dadurch herbeigeführten geringen Haltbarkeit des Mauerwerks nicht für höherwertige Brennstoffe (Steinkohlen), sondern nur für solche von geringerem Heizwert (Braunkohle, Holz u. dgl.).

Der Rost. Die Art des Rostes soll sich dem verfeuerten Brennstoff anpassen; denn jeder Brennstoff stellt gewisse Anforderungen an den Rost. Er soll hauptsächlich die folgenden Bedingungen erfüllen: 1. Die erforderliche Menge an Verbrennungsluft soll in möglichst guter Verteilung zugeführt werden, ohne daß dem Hindurchtritt ein zu großer Widerstand entgegengesetzt wird. 2. Die Rostspalten sollen sich der Stückgröße anpassen. 3. Die Haltbarkeit gegen Verbiegen der einzelnen Rostglieder, gegen Verbrennen und mechanische Beschädigungen soll

möglichst groß sein. 4. Der Rost soll möglichst rasch von Verbrennungsrückständen gereinigt werden können. 5. Die Beschaffungs- und Erneuerungskosten sollen möglichst niedrig sein.

Der Zweck des Rostes ist die Stützung (Auflagerung) des Brennstoffs und die Zuführung der Verbrennungsluft. Dem Wesen nach kann dieser Zweck erfüllt werden durch eine mit Schlitzen oder Löchern versehene eiserne Platte. Da die Temperatur an den verschiedenen Stellen des Rostes jedoch sehr verschieden sein kann, so würden sich solche Platten, besonders von größeren Abmessungen, leicht verziehen. Man wendet daher hauptsächlich Roste an, die aus einzelnen eisernen Stäben, sog. Roststäben, zusammengesetzt sind. Die einfachste Form der Roststäbe ist in Abb. 121 dargestellt. Die Stäbe werden nebeneinander in die Feuerung gelegt und bilden so eine ebene Fläche. Durch die an den Enden vorhandenen Verdickungen entstehen beim Zusammenlegen Schlitze, die Luftspalten, deren Weite sich nach dem Brennstoff richten soll. Die gesamte Fläche, die die Roststäbe bedecken, nennt man totale Rostfläche oder Rostfläche schlechthin; die Summe sämtlicher Rostspalten ist die freie Rostfläche, der Unterschied zwischen gesamter und freier Rostfläche ist die bedeckte Rostfläche. Bei einem richtig bemessenen

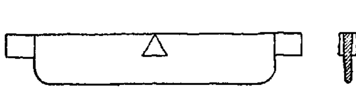


Abb. 121. Einfacher Planroststab.

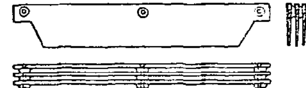


Abb. 122. Bündelrost.



Abb. 123. Schlangenroststab.

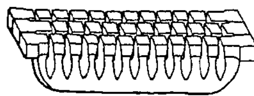


Abb. 124. Sparroststab.

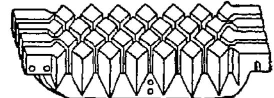


Abb. 125. Polygonroststäbe.

Rost soll die freie Rostfläche nicht zu klein sein. Ihre Größe hängt ab von dem Verhältnis der Dicke des eigentlichen Roststabes zu der Luftspalte; im Durchschnitt rechnet man mit $^1/_4 - ^1/_3$ der Gesamtrostfläche. Die Brennbahnbreite, d. h. die Stärke des Roststabes ohne die seitlichen Verdickungen, wird je nach dem Brennstoff zwischen 12 und 23 *mm*, die Luftspalte zwischen 6 und 12 *mm* gewählt. Die Länge der Roststäbe beträgt zwischen 300—1500 *mm*; doch sollte bei Planrost die Roststablänge nicht mehr als 800 *mm* betragen. Auch die richtige Höhe des Roststabes ist von Wichtigkeit. Die Roststäbe erwärmen sich während des Betriebes der Feuerung beträchtlich und würden bald verbrennen, wenn sie nicht durch die hindurchstreichende Luft gekühlt würden. Die Kühlung wird umso größer, je stärker die Luftströmung in den Spalten ist (die Zugkraft) und je größer die Stabhöhe ist.

Um bei nicht zu weiten Rostspalten und ausreichender Stärke des Stabes genügend Verbrennungsluft zuführen zu können, sind die verschiedensten Roststabformen entstanden, von denen hier nur einige angegeben werden können. Viel im Gebrauch zur Verbrennung von Feinkohle ist der Bündelrost (Abb. 122), der aus 3—5 dünnen, geraden Stäben besteht, die durch Nieten oder Zusammengießen fest verbunden sind. Die Stärke der Einzelstäbe ist dabei gering (5—6 *mm*), so daß die Luftspalten auf 4 *mm* verringert werden, ohne damit eine zu kleine freie Rostfläche zu erhalten. Auch bei Mehlroststäben ist eine freie Rostfläche von annähernd 50% erreicht. Der Rost, der besonders in der Schweiz und im südlichen Deutschland verbreitet ist, besteht aus kurzen, bis 400 *mm* langen Roststäben, die in der Art auf den Rost aufgelegt werden, daß die Enden der einen Stablage zwischen die Enden der nächsten greifen. Dieser Rost ist für feinkörniges, nicht

zu hochwertiges Material geeignet. Um die Roststäbe gegen seitliches Ausbiegen widerstandsfähiger zu gestalten, wird bei einer anderen Ausführung die Brennbahn schlangenförmig gestaltet, so daß auch die Luftspalte schlangenförmig verläuft (Schlangenroststäbe, Abb. 123). Werden die Windungen sehr kurz, so entstehen die Spitzschlangen- oder Zahnroststäbe. Die Reinigung dieser Roststäbe von Verbrennungsrückständen ist schwierig. Um die freie Rostfläche zwecks Verbrennung von feinkörnigem Material noch gleichmäßiger auf den ganzen Rost verteilen zu können, als dies bei den vorgenannten Roststabarten der Fall ist, hat man die Formroststäbe konstruiert, von denen in Abb. 124 die sog. Sparroststäbe, in Abb. 125 die Polygonroststäbe dargestellt sind. Erwähnt seien ferner noch die den letzteren ähnlich gebauten Rund- oder Zirkulationsroststäbe. Alle diese Roststabarten können für feinkörnigen, nicht zu hochwertigen Brennstoff Anwendung finden, der keine flüssige Schlacke bildet.

Für welche Brennstoffe die gangbarsten Roststabarten hauptsächlich Verwendung finden, läßt nachfolgende Zusammenstellung erkennen.

Verwendungsgebiet verschiedener Roststabarten.

Roststabart	Findet Verwendung als	Findet Verwendung zur Verbrennung von
Gerader Stab	Planrost und Schrägrost	verschiedenen Sorten Steinkohlen (Stückkohlen, Förderkohlen, Nußkohlen I—III), Koks in Stück- und Nußform, ausnahmsweise auch (bei kleiner Spaltenweite) für Holzabfälle, mit Kohlen gemischt.
Bündelroststäbe	Planrost	Steinkohlen kleiner Körnung (Nußkohlen III und IV) sowie Feinkohlen nicht zu magerer Beschaffenheit, Kleinkoks bei gutem Kesselzug.
Schlangenroststäbe	Meist Planrost, ausnahmsweise Schrägrost	Steinkohlen verschiedener Körnung, meist gewaschenen Sorten; auch für backende Feinkohlen benutzt.
Spar- und Polygonroststäbe	Planrost und Schrägrost	schlackenarmen Steinkohlenarten, Kohlenmischungen (Stein- und höherwertigen Braunkohlen oder Briketts von solchen), Mischung von Holz und Steinkohlen.
Treppenplatten	Treppenrost	Braunkohle (besonders erdige), Torf, Holz.

Nach Möglichkeit wird man die einfachsten Roststabarten wählen, besonders den geradstabigen Rost. Für Steinkohlen von höherem Heizwert und nicht zu kleiner Körnung bietet er die größten Vorteile. Zur Wahl anderer Roststabarten wird man schreiten, sofern es besondere Eigenschaften des Brennstoffs verlangen, wie geringe Backfähigkeit, kleine Korngröße u. a. Neuerdings verwendet man vielfach Walzroststäbe in Längen bis zu 2 *m* und mehr. Sie sind in Abständen von 500 bis 600 *mm* mit eingeschlagenen konischen Bolzen versehen und von einem schwach dimensionierten Roststabträger aus Blech getragen. Durch diese Ausführung soll auch an den Auflagerstellen der Roststäbe ein guter Luftzutritt gewährleistet sein.

Gekühlte Feuerungsroste. Während des Betriebes erwärmt sich der Rost; infolge dieser Erwärmung setzen sich die Verbrennungsrückstände auf den Rosten leicht fest, wodurch der Luftdurchgang zum Brennstoff und auch die Reinigung des Rostes erschwert und verlängert wird. Da zur Reinigung die Feuertür offengehalten werden muß, so tritt ein Wärmeverlust ein. Die Übelstände können vermieden werden, wenn in geeigneter Weise für eine Kühlhaltung der Rostoberfläche gesorgt wird. Sie kann herbeigeführt werden durch Luft, durch Wasserdampf oder durch flüssiges Wasser. Schon die durch die Rostspalten streichende Verbrennungsluft übt eine gewisse Kühlung bei jedem Rost aus; sie wird umso größer, je größer die von der Luft bestrichene Fläche der Roststäbe ist. Durch Vergrößerung der Roststabhöhe kann diese Kühlfläche vergrößert werden. Um die Kühlung noch von innen her zu unterstützen, hat man die Roststäbe auch schon hohl ausgeführt

(Roststab von CADDY, Abb. 126). Der im Innern der Roststäbe befindliche Kanal ist an beiden Enden offen und mündet am vorderen Ende des Roststabes im Aschenfall, am hinteren Ende hinter der Feuerbrücke; die Kanäle werden daher ständig von einem Luftstrom durchzogen, wodurch aber den Gasen viel überschüssige Luft zugeführt wird. Die Stäbe müssen ziemlich stark ausgeführt werden, was einer gleichmäßigen Luftzuführung nicht günstig ist. Man hat durch ähnlich gestaltete Hohlstäbe auch Preßluft zugeführt und sie durch in den Kanälen vorgesehene, schräg nach oben gerichtete Öffnungen an den Brennstoff treten lassen. Große Verbreitung haben alle diese Rostarten nicht gefunden.

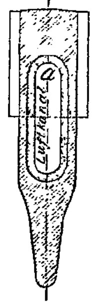


Abb. 126. CADDY-Roststab.

Wirksamer als mit Luft ist die Kühlung durch der Verbrennungsluft beigemischten Wasserdampf. Er zersetzt sich zum Teil, wenn er mit der glühenden Brennstoffschicht in Berührung kommt. Die hierzu erforderliche Wärmemenge wird hauptsächlich der unteren Brennschicht und dem heißen Rost entzogen, wodurch seine Temperatur herabgemindert wird. Die Dampfbeimischung darf andererseits nicht zu groß werden. Die einfachste Einrichtung dieser Art ist die Anordnung eines Wasseraschenfalls, wobei der Boden des Aschenfalls mit Wasser bedeckt ist. Aus dem im Aschenfall befindlichen flüssigen Wasser bildet sich durch die vom Rost ausstrahlende Wärme Dampf, der mit der Verbrennungsluft an den Rost tritt. Bei Feuerungen, die mit Dampfstrahlgebläse betrieben werden, wird der Luft ebenfalls Wasserdampf beigemischt. Bei anderen Feuerungen (z. B. Bauart CASSENS) wird der Verbrennungsluft durch eine besondere schwache Rohrleitung Dampf beigemischt. Bei der Hydro-Wirbelfeuerung wird flüssiges Wasser, fein zerstäubt, statt des Dampfes zugeführt. Bei Zentralheizungskesseln hat man in den Fuchs ein kleines besonderes Kesselgefäß eingebaut, dessen Wasserstand durch Schwimmerventil auf gleicher Höhe gehalten wird. Der in diesem Gefäß entstehende Wasserdampf wird durch eine Rohrleitung unter den Rost geleitet und tritt dort durch geeignet angeordnete Düsen aus, wodurch eine Kühlung des Rostes bewirkt wird.

Die wirksamste Kühlung des Rostes erfolgt mit flüssigem Wasser. Diese Kühlung kann in bezug auf die Roststäbe von innen oder außen her erfolgen. Wird sie von außen her bewirkt, so kann dies durch Einhängen des unteren Teiles der Roststäbe in Wasser oder dadurch erfolgen, daß man die Roststäbe durch feine Wasserstrahlen berieseln läßt. Ein Vertreter der ersteren Art ist der PERRET-Rost (vgl. S. 308). Bei der Innenkühlung der Roststäbe durch Wasser sind die einzelnen Stäbe mit Kanälen versehen, durch welche Wasser geleitet wird. Besonders bemüht um die praktische Ausgestaltung solcher Roste hat sich JOHN H. MEHRTENS; doch ist es erst durch ein besonderes Walzverfahren (von R. GRABOWSKY) gelungen, brauchbare Roste dieser Art herzustellen.

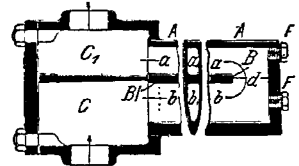


Abb. 127. Hohlroststab der PROMETHEUS-Werke.

Der Rost (Abb. 127) besteht aus den in einer Länge hergestellten Roststäben A, in welchen durch die Scheidewand B die beiden Kanäle a und b gebildet sind. Diese Roststäbe sind am vorderen Rostende in einen Verteilerkasten CC_1 eingesetzt, der durch eine Zwischenwand in 2 Kammern, eine untere und eine obere, getrennt ist. Das Kühlwasser wird in die untere Kammer C des Verteilrohrs mit einem gewissen Überdruck eingeleitet, durchfließt den unteren Roststabkanal b, um an dessen Ende in den oberen Kanal a zu gelangen. Indem es diesen nach vorn zu durchfließt, gelangt es in die obere Kammer C_1 des Verteilerkastens, von wo es dann durch ein Rohr abfließt. Durch zwei mittels Schrauben F verschlossene Öffnungen kann eine Reinigung der Roststabkanäle erfolgen.

Durch die Kühlung der Roststabbahn werden die Schlacken „abgeschreckt". Sie bleiben daher luftdurchlässiger und können sich weniger auf den Rosten festsetzen; die Reinigung des Rostes kann daher in kürzerer Zeit erfolgen. Angebracht sind gekühlte Roste für besondere Brennstoffsorten, besonders Koks und ähnlich geartete.

Betrieb der Planrostfeuerungen. Der Planrost gestattet in einfachster Weise, die Wärmeerzeugung dem Bedarf anzupassen. Die Rostfläche kann durch die Feuertür, durch welche das Aufgeben frischen Brennstoffs, die Entfernung der Verbrennungsrückstände, das Schüren von Hand mittels geeigneter Schürwerkzeuge erfolgt, leicht übersehen werden. Zwecks Zuführung frischen Brennstoffs ist die Feuertür zu öffnen und der Brennstoff in jeweils ziemlich bedeutenden Mengen aufzugeben. Durch die offene Feuertür tritt kalte Luft ein, während andererseits zur Entgasung des Brennstoffs ebenfalls Wärme benötigt wird. Beide Umstände bewirken während und unmittelbar nach der Beschickung eine beträchtliche Abkühlung des Feuerraums und Wärmeverluste. Aus dem frisch eingebrachten Brennstoff werden zunächst die Kohlenwasserstoffgase ausgetrieben, zu deren Verbrennung unmittelbar nach der Beschickung der Luftbedarf besonders groß ist, während gerade zu dieser Zeit der Luftzutritt zum Brennstoff durch die hohe Brennschicht beschränkt ist. Diese Kohlenwasserstoffgase finden daher unmittelbar nach der Beschickung oft nicht die erforderliche Entzündungstemperatur vor, auch kann zu dieser Zeit nicht die nötige Menge an Verbrennungsluft vorhanden sein, so daß diese Gase zum Teil unverbrannt entweichen und auch Anlaß zur Rauchbildung geben. Durch geeignete Beschickung des Rostes kann dem Übelstand in befriedigender Weise begegnet werden.

Sofern die Verbrennungsgase über die Feuerbrücke hinweggeführt werden, wird bei der Beschickung zweckmäßig in folgender Art verfahren: Vor Einbringen frischen Brennstoffs wird der gut durchgebrannte, in voller Glut befindliche Brennstoff auf die hintere Hälfte des Rostes geschoben und der frische Brennstoff auf den freigelegten Rostteil aufgegeben. An den Seiten des vorderen Rostteils kann eine schmale Lage glühender Kohle liegen bleiben, damit der frisch eingebrachte Brennstoff besser anbrennt. Der Brennstoff wird dadurch langsamer entgast, und die entstehenden Gase sind gezwungen, über die an der Feuerbrücke liegende, glühende Brennschicht hinwegzuziehen. Sie finden hier sowohl die erforderliche Entzündungstemperatur vor, als auch meist die nötige Menge an Verbrennungsluft. Die Handhabung muß jedoch rasch vor sich gehen, da sonst die Feuertür zu lange offen bleibt und der Feuerraum sich stark abkühlt, wodurch die Erreichung des Zweckes verhindert würde. Das beschriebene Verfahren versagt, wenn die Gase vom Rost senkrecht nach oben abziehen. Man erreicht alsdann eine ähnliche Wirkung wie vorher, wenn der Brennstoff öfter, in kleineren Mengen gleichmäßig auf dem Rost in dünner Schicht verteilt, aufgegeben wird. Auch hier ist rasche Vornahme der Beschickung Bedingung.

Die Vorzüge des einfachen Planrostes sind: leichte Anpassungsfähigkeit und gute Übersicht über den Verlauf der Verbrennung, geringe Unterhaltungskosten. Nachteile sind: Abhängigkeit von der Bedienungsmannschaft und deren gutem Willen; bei ungeeigneter und nachlässiger Bedienung wird der Wirkungsgrad gering, bei gasreicheren Brennstoffen entsteht Rauch. Um den Eintritt kalter Luft in den Feuerraum beim Öffnen der Feuertür zu vermindern, ist es zweckmäßig, vor dem Öffnen der Feuertür die Zugkraft durch teilweises Schließen des Rauchschiebers abzuschwächen; bei längerem Offenhalten der Feuertür (z. B. beim Reinigen des Rostes) ist dies unbedingt erforderlich, da sonst ein beträchtlicher Wärmeverlust entsteht. Zum Teil wegen dieser Abkühlungsverluste, hauptsächlich aber, um hinsichtlich der Bedienung von dem Heizer unabhängiger zu werden und die Entstehung von Rauch zu vermeiden, sind die verschiedensten Einrichtungen an Planrostfeuerungen entstanden.

Besondere Vorrichtungen an Planrostfeuerungen. Beim Öffnen der Feuertür zwecks Aufgabe frischen Brennstoffes und Entfernung der Verbrennungsrückstände vom Rost (Abschlacken) entstehen Wärmeverluste, herbeigeführt einerseits durch Abstrahlung von Wärme nach dem Heizerstand zu, andererseits durch Eintritt

kalter Luft in den Feuerraum infolge der vom Fuchs her wirkenden Zugkraft. Diese Wärmeverluste können vermindert werden, einmal durch Beschränkung des Öffnens der Feuertür und durch Verkürzung des Offenhaltens derselben, andererseits durch Verminderung der Zugkraft, solange die Feuertür geöffnet ist. Der gewünschte Zweck wird erreicht: *a)* durch besondere Beschickungsvorrichtungen, die ein Aufgeben des Brennstoffes ohne Öffnen der Feuertür entweder in bestimmten Zeitabständen oder unterbrochen bewirken; *b)* durch Einrichtungen, die eine Reinigung des Rostes ohne Öffnen der Feuertür ermöglichen; *c)* durch Vorrichtungen, die eine Verminderung der Zugkraft während des Offenhaltens der Feuertür bezwecken.

Ein weiterer Wärmeverlust entsteht beim einfachen Planrost durch die Beschickung mit jeweils ziemlich großen Brennstoffmengen. Durch die Erwärmung und Entgasung des Brennstoffes tritt eine weitere Abkühlung des Feuerraumes ein, wie auch infolge der hohen Brennstoffschicht und durch die unmittelbar nach der Beschickung aus dem Brennstoff entwickelten brennbaren Gase — die einen erhöhten Luftbedarf bedingen — Luftmangel eintreten kann. Dadurch kann einerseits an einzelnen Stellen des Verbrennungsraumes die Entzündungstemperatur vorübergehend nicht mehr vorhanden sein; andererseits kann die zunächst eintretende Luftmenge besonders zur Verbrennung der entstandenen brennbaren Gase nicht ausreichen, während späterhin, nach entgastem Brennstoff und durchgebrannter Brennschicht, der Luftbedarf zu groß wird, also Luftüberschuß vorhanden ist. Durch selbsttätige Beschickung können diese Nachteile ebenfalls behoben werden. Bei periodischer Beschickung kann der richtige Bedarf an Verbrennungsluft durch geeignete Regelungsvorrichtungen für die Zuführung der Verbrennungsluft (Zuführung von Oberluft oder Sekundärluft) und durch Regelung der Zugkraft (Verstärken und Verschwächen) erfolgen.

Verminderung der Zugkraft vor Öffnen der Feuertür. Der Eintritt kalter Luft durch die offene Feuertür kann durch Abschwächen der Zugkraft vermindert werden. Dies kann geschehen, indem der Heizer vor Öffnen der Feuertür den Rauchschieber zum Teil schließt. Je nach dem Pflichteifer des Heizers wird dies mehr oder weniger gewissenhaft geschehen. Um hiervon unabhängig zu sein, wird mitunter vor der Feuertür ein gußeiserner Rahmen angeordnet, der durch Seil oder Kette mit dem Zugschieber zwangläufig verbunden wird. Soll die Feuertür geöffnet werden, so muß zuerst der Rahmen hochgehoben werden, wodurch der Rauchschieber zum Teil geschlossen wird. Statt dessen kann die Achse der Feuertür nach oben hin einen schraubenförmig gewundenen Fortsatz erhalten, woran sich an Stelle einer Schraubenmutter 2 Rollen bewegen, die mit einem in senkrechter Richtung beweglichen Hebel verbunden sind. Beim Öffnen der Feuertür wird er gezwungen, eine Bewegung auszuführen; da an ihm das Seil nach dem Rauchschieber befestigt ist, so wird durch Öffnen der Feuertür gleichzeitig auch der Schieber betätigt. — Anwendbar sind solche Einrichtungen natürlich nur, wenn nicht mehrere Feuerstellen durch einen einzigen Schieber betätigt werden. Bei Vorhandensein mehrerer Feuerstellen an einem Schieber kann durch eine solche Einrichtung bei starker Abschwächung der Zugkraft infolge Schließens des Schiebers statt eines Vorteils ein Nachteil entstehen. Wenn nämlich die eine Feuerstelle eben beschickt wurde, während das Feuer auf der anderen abgebrannt ist, so müßte im ersten Falle der Schieber ganz geöffnet, im anderen zum Teil geschlossen sein. Was daher auf der einen Feuerstelle durch Verminderung des Luftzutritts an Nutzen entsteht, kann aufgehoben werden durch Entstehung brennbarer Gase, die unverbrannt entweichen, auf dem anderen Rostteil infolge zu großer Abschwächung des Zuges.

Als Beispiel einer solchen Einrichtung ist in Abb. 128 die Drehklappe von J. PIEDBOEF dargestellt, die hauptsächlich für Flammrohrkessel Anwendung finden soll. Die Einrichtung besteht in der Hauptsache aus einer hinter der Feuerbrücke angeordneten Drehklappe *D*, die durch Welle *W* und Hebel *C* vom Heizerstand aus bewegt werden kann. Bei geschlossener Feuertür befindet sich

die Klappe D in der tiefsten Lage und beeinflußt die Zugkraft nicht; gleichzeitig liegt Hebel C vor der Feuertür. Soll diese geöffnet werden, so ist Hebel C nach unten zu drücken, und die Klappe D gelangt dadurch gleichzeitig vor den freien Durchgang über der Feuerbrücke B.

Besondere, von Hand zu betätigende Beschickungsvorrichtungen. Wird die Beschickung durch besondere Vorrichtungen bei geschlossener Feuertür ausgeführt, so ist die sonst beim Öffnen derselben zwecks Beschickung eintretende Abkühlung des Feuerraumes vermieden. Durch die Einführung selbsttätiger Beschickungsvorrichtungen haben solche Einrichtungen heute an Wichtigkeit verloren. Die bekannteste Einrichtung zur zwangläufigen Beschickung von Hand ist die CARIO-Feuerung (Abb. 129).

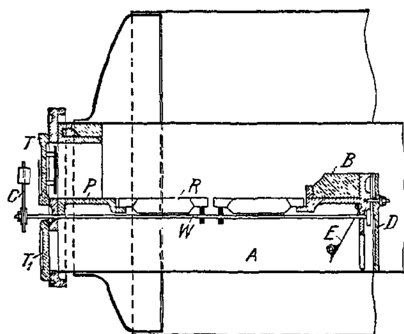


Abb. 128.
Drehklappe von PIEDBOEF.

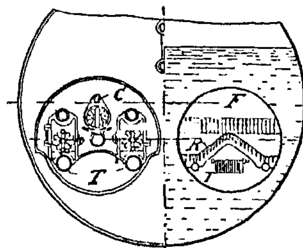


Abb. 129.
CARIO-Feuerung, Querschnitt.

Sie besteht aus dachförmig in der Mitte der Feuerung zusammenstoßenden, also senkrecht zur Längsrichtung des Rostes stehenden Roststäben R. Es entstehen dadurch 2 beiderseits dachförmig abfallende Rostteile, die am unteren Ende in 2 kurze waagrechte Teile übergehen. Zur Beschickung des Rostes befindet sich an seiner höchsten Stelle eine 2teilige, aus 2 selbstätig zurückpendelnden Hälften bestehende Einführungstür C, durch welche der Brennstoff durch eine oben offene Mulde, die außerhalb der Feuerung mit Brennstoff anzufüllen ist, aufgegeben wird. Zwecks Beschickens wird die Spitze der Mulde vor die Einführungstür gebracht und nun in die Feuerung eingeschoben. Die Mulde wird bei der ersten Beschickung nach der einen, bei der darauffolgenden nach der anderen Seite umgedreht und entleert. Mit dem Herausziehen der Mulde schließen sich auch die beiden Türhälften wieder selbsttätig. Um eine Reinigung der beiden Rosthälften zu ermöglichen, sind 2 beiderseits der Beschickungstür angeordnete Reinigungstüren vorgesehen. Der Rost ist auf hohlen Rostträgern T gelagert, durch die Luft eingesaugt wird, die hinter der Feuerbrücke F zu den Verbrennungsgasen tritt (vgl. Oberluftzuführung). Infolge der zur Längsrichtung senkrecht gestellten Luftspalten ist jedoch die Reinigung des Rostes schwierig. Ähnlich der vorbeschriebenen Anlage ist die Feuerung von DRESSLER. Bei dieser erhält der Rost nur einseitige Neigung. Beschickung und Reinigung des Rostes erfolgt dem Wesen nach in gleicher Art.

Bei der Einrichtung der A.-G. FÜR PATENTVERWERTUNG, Nürnberg, tritt die Luft nur an den seitlich vorgesehenen Rostspalten des ähnlich wie vorher gestalteten Rostes ein. Die Einführung des Brennstoffes erfolgt durch einen besonderen, an beiden Enden durch nur nach oben drehbare Klappen abgeschlossenen Beschickungskasten.

Der Kohlenaufschütter von STRUPLER besteht aus einem der Größe der Rostfläche angepaßten Rahmen mit einer Anzahl jalousieartiger Klappen, die geschlossen eine ebene Fläche bilden und durch einen Handgriff bewegt werden können. Der Rahmen ruht auf Rädern und kann, nachdem auf die geschlossenen Klappen Brennstoff aufgegeben ist, in die Feuerung eingeschoben werden. Durch Querstellen (Öffnen) der Klappen fällt der Brennstoff auf den Rost. — Bei der Einrichtung von HOLDINGHAUSEN wird der Brennstoff durch eine gelenkig gelagerte, am vorderen Ende maulartig ausgebildete Platte, die von außen durch einen Hebel bewegt werden kann, auf den Rost geschoben. Bei der Beschickeinrichtung von HOCHMUTH, Dresden, kommt ein Beschickungskasten von einer Breite gleich derjenigen der Feuerung zur Verwendung. Um die Öffnung der Feuertür freizulegen, kann sie nach oben geschoben werden. Als Rost kommt ein gewöhnlicher Planrost zur Anwendung. Auch bei der Feuerung von LEMBKE & V. REICHMEISTER, Hannover, wird ein Planrost üblicher Bauart verwendet. Der Rost wird auch hier durch eine Mulde beschickt. Die Stirnplatte des Feuergeschränks und damit die Beschickungsöffnung kann dabei nach links und rechts verschoben und an beliebige Stellen in der Rostbreite gebracht werden. Ein gleiches Prinzip verfolgt die Einrichtung von STEINAU & WITTE, Hannover-Linden. Bei dieser besteht die Feuertüröffnung aus einer Anzahl einzeln um eine horizontale Achse beweglicher Klappen. Beim Einführen der Beschickungsmulden werden diese Klappen an den entsprechenden Stellen aus ihrer Lage gedrückt, während die übrigen unverändert bleiben.

Abgesehen von der Feuerung von CARIO haben alle diese Einrichtungen keine große Verbreitung gefunden. Heutzutage werden sie nur noch vereinzelt angewendet, zumal die Bedienung der Feuerung dadurch keineswegs vereinfacht wird.

Einrichtungen zur Reinigung des Rostes bei geschlossener Feuertür. Beim Reinigen (Abschlacken) des Rostes ist im allgemeinen die Feuertür offen zu halten. Um dies zu vermeiden, sind besondere Einrichtungen entstanden. Eine einfache Einrichtung dieser Art ist die um eine waagrechte Welle drehbare Feuertür; die Welle ist dabei oberhalb der Feuertüröffnung vorgesehen. Beim Schüren und Abschlacken ist es dabei nicht erforderlich, die Feuertür ganz zu öffnen, sondern nur zum Teil. Auch beim Aufwerfen ist nur ein teilweises Öffnen erforderlich. Durch einen Sperrhebel kann die Feuertür in jeder Lage festgehalten werden. Auch die Einrichtung von MARTIN & Co. ist einfach; sie ist ähnlich wie die vorgenannte Anordnung. Es kommt ebenfalls eine um eine waagrechte Achse drehbare Feuertür zur Anwendung. Das Schüren und Abschlacken wird in der Art ausgeführt, daß man das Schüreisen entweder unter der Feuertür oder unter der Schürplatte in den Verbrennungsraum einführt. Ein Schauloch an der Feuertür gestattet dem Heizer, seine Tätigkeit zu beobachten. Bei der Feuertür von V. A. KRIDLO, Prag, wird das Schürgerät durch entsprechende Aussparungen in der Feuertür selbst eingeführt.

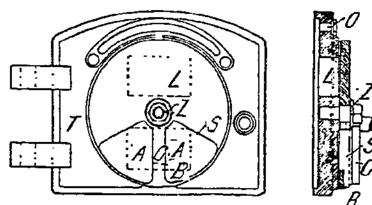


Abb. 130. Feuertür von KRIDLO, Prag.

Die Feuertür T (Abb. 130) ist in ihrem oberen Teil mit einer Öffnung L zum Einführen der Kratze versehen. Durch eine kreisrunde, auf einem Bolzen Z drehbare Platte S wird diese Öffnung verdeckt, solange nicht geschürt wird. Die Platte S hat auf der im Ruhezustande unten befindlichen Seite eine taschenförmige Öffnung B und wird durch neben dieser angeordnete Verstärkungen immer in diese Lage zurückgedreht, wenn sie durch Ingebrauchnahme aus dieser Stellung herausgedreht war. Zwecks Reinigung des Rostes wird die Kratze in die taschenförmige Öffnung B eingeführt, wobei die Stange durch Schlitz C hindurchgeht; dann wird die Platte S so weit gedreht, bis Schlitz C und Öffnung B sich vor der Öffnung L in der Feuertür befinden. Die Stange der Kratze bewegt sich in dem Schlitz C, und der Rost kann bearbeitet werden. Durch den mit Glimmer versehenen Schlitz O kann das Fortschreiten der Reinigung des Rostes von außen beobachtet werden. Nach dem Herausziehen der Stange gelangt die Scheibe S wieder in ihre vorherige Lage. Die Einrichtung wird befriedigende Ergebnisse nur für solche Brennstoffe erwarten lassen, deren Schlacke sich auf den Rosten nicht festsetzt.

Der Vollständigkeit wegen sei hier noch die Schürvorrichtung von KUDLICZ erwähnt. Dabei wird eine gabelförmige Schürstange verwendet, die an einem rohrförmigen, mit nach oben gerichteten Schürmessern besetzten Querstück befestigt ist. Die Schürmesser greifen von unten in die Rostspalten ein. Mittels zweier Haken kann diese Vorrichtung auf einer unterhalb des Rostes auf Rollen verschiebbaren Rundstange aufgehängt werden. Der Rost wird streckenweise mit den Schürmessern bearbeitet, wobei die Schlacke nach hinten geschoben und dort entfernt wird.

Feuerungen mit Wärmespeicher. Bei dem einfachen Planrost wird der frische Brennstoff in jeweils größeren Mengen eingebracht. Durch seine Erwärmung und Entgasung wird Wärme benötigt, die dem Feuerraum, seinen Umgrenzungswänden und dem anschließenden Feuerzug entzogen wird, wodurch sich diese Teile abkühlen. Kommen gasreichere Kohlensorten zur Verwendung, so finden die infolge der plötzlichen Erwärmung aus dem Brennstoff austretenden Gase nicht die nötige Entzündungstemperatur im Feuerraum: es entstehen Rauch und Wärmeverluste durch brennbare Gase. Eines der Mittel, diese Nachteile zu vermeiden, ist die Verhinderung einer zu raschen Abkühlung des Feuerraums.

Die einfachste Einrichtung zur Erreichung eines Temperaturausgleichs bei periodischer Beschickung ist die Vorfeuerung (vgl. o.), deren Feuerraum rings von feuerfestem Mauerwerk und anderen die Wärme schlecht leitenden Materialien gebildet wird. Sie nehmen während der eigentlichen Verbrennung, also bei hellem Feuer, Wärme auf und geben sie bei einer Abkühlung des Feuerraums an diesen wieder ab. Für Schrägroste (vgl. u.) und zur Verbrennung von Brennstoffen mit niedrigem Heizwert hat die Vorfeuerung vielfach mit gutem Erfolg Anwendung gefunden, für Planroste und höherwertige Brennstoffe (Steinkohle) hingegen seltener, wenigstens bei Dampfkesseln. Diese verlangen bei Verwendung von höherwertigem Brennstoff die Gewinnung von Wärme durch Strahlung, was bei der Vorfeuerung nahezu ausgeschlossen ist. Bei Brennstoffen von hohem Heizwert ist die Haltbarkeit des Mauerwerks gegen Verbrennen gering

Der gleiche Zweck, der bei der Vorfeuerung durch die wärmeausgleichende Wirkung der Wandungen erreicht wird, kann bei Innenfeuerungen durch feuerfeste Einsätze bewirkt werden, die in den Weg der Verbrennungsgase gestellt sind. Diese Einsätze sind der unmittelbaren Einwirkung auf dem Rost sich bildender Schlacke entzogen und daher haltbarer. Gleichzeitig wird durch solche Einsätze eine bessere Durchmischung von Verbrennungsluft und Gasen herbeigeführt.

Eine Einrichtung dieser Art ist diejenige von ADOLPH MICHAEL, Stettin (Abb. 131). Sie besteht in der Hauptsache aus gußeisernen Einbaukörpern *E*, die an der Stirnfläche mit einer Schamotteschicht versehen und in bestimmten Zwischenräumen, entsprechend dem Durchmesser und der Länge der Flammrohre, angeordnet sind. Die Einrichtung kommt hauptsächlich für Flammrohr- und ähnliche Kessel in Frage. Einen ähnlichen Zweck verfolgt die BUNSEN-Brennscheibe von SCHALLER. Im Rauchgaswege wird eine starke gußeiserne Hohlscheibe, die rings am Rande mit Öffnungen versehen ist, angebracht Durch ein von hinten eingeführtes Rohr wird ihr Luft von außen zugeführt, die durch am Rande der Scheibe befindliche Öffnungen zu den Rauchgasen tritt. Die Scheibe nimmt die Temperatur der Rauchgase an und bietet für den Fall ihrer vorübergehenden Abkühlung einen gewissen Wärmeausgleich. Inwieweit die gleichzeitige Luftzuführung in die Rauchgase für eine gute Wärmeausnutzung von Vorteil ist, wird später erörtert werden (vgl. Feuerungen mit Oberluftzuführung).

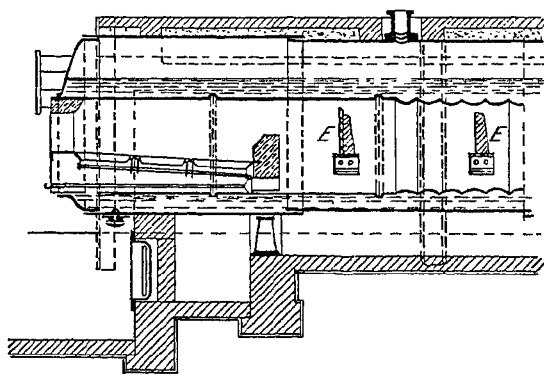


Abb. 131. Feuerung von A. MICHAEL, Stettin.

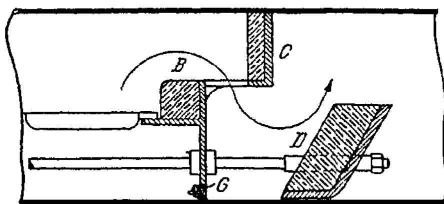


Abb. 132. Feuerung von FOUQUÉ.

Als hierhergehörige Einrichtung sei ferner die Feuerung von FOUQUÉ erwähnt. Sie besteht (Abb. 132) aus der festen Feuerbrücke *B* und dem rückwärts in einer gewissen Entfernung davon angeordneten, ebenfalls fest gelagerten Teil *C*. Die Verbrennungsgase sind gezwungen, zwischen beiden Teilen hindurchzuziehen. Im unteren Teile des Flammrohrs ist hinter der Feuerbrücke der verschiebbare Teil *D* angeordnet, durch welchen die Gase zum zweiten Male aus ihrer Richtung abgelenkt werden. Auf diese Art werden sie gut durcheinandergemischt. Durch ein im unteren Teile der Feuerbrückenwand befindliches Verschlußstück *G* kann den Gasen frische Verbrennungsluft zugemischt werden.

Die Wirkung aller derartigen Einsätze ist im allgemeinen hinsichtlich der Verbesserung der Verbrennung und Verminderung von Rauch befriedigend; bei Verwendung höherwertiger Brennstoffe ist die Haltbarkeit jedoch gering, wodurch häufige Erneuerungen erforderlich sind.

Zugregler (Einrichtungen zur Regelung der Zugkraft). Die Regelung der durch die Rostspalten oder auf andere Art in den Feuerraum tretenden Verbrennungsluftmenge erfolgt durch den Rauchschieber, wenn die Feuerung durch den natürlichen Schornsteinzug betrieben wird. Je weiter der Schieber geöffnet wird, umso größer ist die Zugkraft und damit auch die eintretende Luftmenge, und umgekehrt. Somit ist es bei gewöhnlichem Schornsteinzuge durch verschiedene Einstellung des Rauchschiebers möglich, die Verbrennungsluftmenge innerhalb gewisser Grenzen zu regeln. Bei Beschickung des Rostes von Hand ist unmittelbar nach der Beschickung der größte Luftbedarf, während aber gerade zu dieser Zeit, infolge der größeren Schichthöhe des Brennstoffs, der Luftzutritt behindert ist. Nachdem der Brennstoff entgast und durchgebrannt ist, könnte der Luftzutritt geringer sein; gerade dann tritt aber infolge der größeren Luftdurchlässigkeit der Brennschicht leicht ein Luftüberschuß ein. Um daher den Luftzutritt dem wirklichen Luftbedürfnis des Brennstoffs anzupassen, sollte die Zugkraft im Anfange der Verbrennung am größten sein und wäre mit fortschreitendem Abbrande zu verringern.

Dem Wesen nach kann eine derartige Einstellung der Zugkraft durch den Heizer erfolgen, doch würde das eine wesentliche Mehrarbeit für diesen bedeuten. Es sind nun Einrichtungen entstanden, welche diese Einstellung selbsttätig bewirken sollen. Sie arbeiten im allgemeinen derart, daß der Schieber unmittelbar nach der Beschickung durch den Heizer oder in selbsttätiger Weise geöffnet und dann, durch eine besondere Vorrichtung geregelt, allmählich bis auf einen bestimmten Betrag geschlossen wird.

Die bekannteste Einrichtung dieser Art ist diejenige von HÖRENZ, Dresden. Bei der älteren Ausführung war der Heizer genötigt, den Schieber sogleich nach der Beschickung durch Drehen an einem mit Sperrad versehenen Hebel aufzuziehen. Der Schieber sinkt dann infolge seines Übergewichts, durch einen Flüssigkeitsverschluß geregelt, allmählich wieder in seine vorherige Stellung zurück. Bei der neueren Ausführung wird eine kleine Dampfturbine durch Schließen der Feuertür (nach erfolgter Beschickung) in Gang gebracht, wodurch der Schieber selbsttätig in seine höchste Stelle gebracht wird. Das Niedersinken des Schiebers wird ebenfalls durch ein Hemmwerk geregelt.

Bei der Einrichtung von J. SZCEPANIK erfolgt die Regelung in ähnlicher Weise durch einen Dampfkolben.

Bei dem Zugregler von WRENN wird zur Bewegung des Zugschiebers eine kleine Kraftmaschine (Dampfkolben) benutzt, deren Steuerung jedoch von dem Unterdruck im Feuerraum beeinflußt ist. Die Wirkung ist derart, daß beim Öffnen der Feuertür, wenn die Zugkraft im Feuerraum gering wird, der Rauchschieber sich schließt; ist hingegen nach dem Beschicken und Schließen der Feuertür im Feuerraum wieder ein höherer Druck vorhanden, so öffnet sich der Schieber wieder. Der Schieber soll also hierbei nach der Zugkraft im Feuerraum ganz so eingestellt werden, wie es bei einer idealen Zugregelung der Fall sein sollte. Über erfolgreiche Einführung der Einrichtung in die Praxis ist bisher wenig bekanntgeworden.

Da die Güte der Verbrennung aus der Höhe des Kohlendioxydgehaltes erkennbar ist (vgl. Feuerungskontrolle), so hat man auch versucht, Einrichtungen herzustellen, welche die Zugkraft (also die Schieberöffnung) nach der Höhe des Kohlendioxydgehalts der Verbrennungsgase einstellen sollen. Die erste Einrichtung dieser Art rührt von ARNDT her, der die Schwingungen der von ihm gebauten Gaswaage (die den Kohlendioxydgehalt der Verbrennungsgase selbsttätig bestimmen sollte) durch elektrische Kontakte auf eine Kraftmaschine wirken ließ, die eine entsprechende Einstellung des Zugschiebers bewirken sollte. Über Bewährung dieser Einrichtung in der Praxis ist nichts bekanntgeworden. Auch die Einrichtung von WESSELSKY verfolgt den gleichen Zweck. Hierbei soll der Kohlendioxydgehalt der Verbrennungsgase durch Absorption festgestellt werden, und die dadurch verursachte Volumenverminderung einer abgefangenen Gasprobe soll infolge des erzielten Druckunterschieds auf einen mit dem Rauchschieber verbundenen Kolben od. dgl. wirken. Auch diese Einrichtung scheint über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen zu sein.

Ein Nutzen der Zugregler kann nur eintreten, wenn jede Feuerstelle durch einen besonderen Zugschieber betätigt wird. Werden mehrere Feuerstellen durch den gleichen Schieber geregelt, so ergeben sich vielfach folgende Verhältnisse: der eine Rostteil ist beschickt, während auf einem anderen der Brennstoff bereits gut durchgebrannt ist. Hier würde eine mäßig hohe Zugkraft genügen, dort ist eine verstärkte Zugkraft erforderlich: was also auf dem einen Rostteil an Nutzen erreicht wird, geht auf dem anderen wieder verloren. Durch die Einführung der selbsttätigen Beschickungseinrichtungen haben diese Zugregler an Interesse verloren.

In neuerer Zeit werden vielfach Zugregelungseinrichtungen angewendet, bei denen die Bewegung des Rauchschiebers von den Schwankungen des Dampfdruckes in einem zugehörigen Dampfkessel beeinflußt ist. Eine solche Einrichtung kann wohl erreichen, daß der Dampfdruck auf annähernd gleicher Höhe gehalten wird, auf die Art der Verbrennung selbst kann eine derartige Einrichtung nur in geringem Maße einwirken (vgl. über selbsttätige Regelung der Feuerungen, S. 325).

Erwähnenswert ist hier ferner das Feuerungsverfahren mit ausgeglichenem Zug. Es beruht auf dem Gedanken, die Menge der in den Aschenraum eingeführten Verbrennungsluft entsprechend der Höhe des Dampfdruckes im Kessel einzustellen, während die Stellung des Rauchschiebers in der Art beeinflußt wird, daß über dem Rost (im Feuerraum) annähernd atmosphärischer Druck, also weder Überdruck noch

Unterdruck, vorhanden ist. Entsprechend dem beabsichtigten Zweck sind zwei voneinander unabhängig arbeitende, also sich in ihrer Wirkung ergänzende Regler vorhanden. Die Menge der unter den Rost geführten Preßluft wird durch den vom Dampfdruck des Kessels beeinflußten Regler zugemessen, während die Stellung des Schiebers von einem zweiten Regler eingestellt wird, der unter dem Einfluß des Luftdruckes im Feuerraum steht und die Stellung des Schiebers nach der einen oder anderen Richtung verändert, sobald der Druck im Feuerraum um einen geringen Wert über oder unter dem atmosphärischen Druck liegt. Da bei dieser Einrichtung weder Unterdruck noch Überdruck im Feuerraum vorhanden ist, so ist der Eintritt von kalter Luft beim Öffnen der Feuertür vermieden, wenn auch dabei die Ausstrahlung nach dem Heizerstande zu nicht vermindert ist.

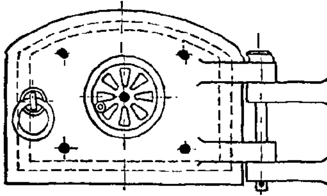


Abb. 133. Feuertür mit Luftrosette.

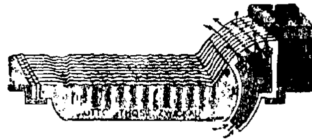


Abb. 134. Roststab mit Feuerbrückenansatz von OTTO THOST, Zwickau.

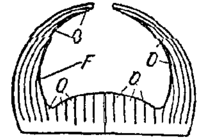


Abb. 135. Feuerbrücke von KOWITZKE & Co., Berlin.

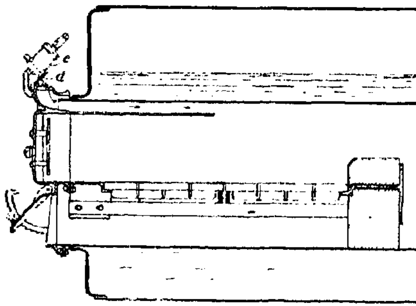


Abb. 136. Oberluftzuführung von J. A. TOPF & SÖHNE, Erfurt.

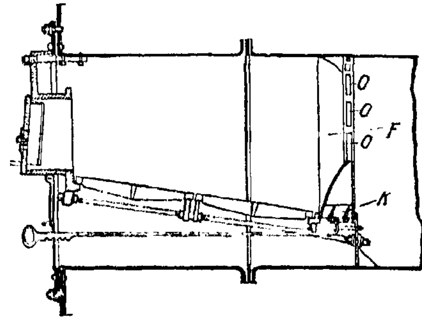


Abb. 137. Anordnung der Feuerbrücke von KOWITZKE & Co., Berlin.

Einrichtungen zur Zuführung von Verbrennungsluft über dem Feuer. Unmittelbar nach der Beschickung ist infolge der hohen Brennschicht und der aus dem Brennstoff austretenden brennbaren Gase ein Luftmangel vorhanden, da durch den Rost nicht genügend Verbrennungsluft zutreten kann. Man sucht diesen Luftmangel dadurch zu beseitigen, daß auch über dem Feuer Verbrennungsluft zugeführt wird. Damit der Luftüberschuß jedoch nicht zu groß wird, darf diese Luftzufuhr über dem Feuer nur unmittelbar nach der Beschickung geschehen, und der Luftzutritt muß in dem Maße gemindert werden, wie der Brennstoff abbrennt. Die Einführung der Luft kann an verschiedenen Stellen des Rostes erfolgen: an der Feuertür, seitlich des Rostes und an seinem Ende. In allen Fällen ist jedoch für gute Mischung der Luft mit den Gasen zu sorgen, damit der beabsichtigte Zweck erreicht wird.

Die einfachste Einrichtung zur Zuführung von Luft an der Feuertür ist die Luftrosette oder der Luftschieber an der Feuertür (Abb. 133). In dieser sind Durchbrechungen vorhanden, die in geeigneter Art mehr oder weniger geöffnet werden können. Bei der später beschriebenen Dampfschleierfeuerung von FR. MARCOTTY kommt ebenfalls eine derartige Einrichtung zur Anwendung. Bei der Feuerung von J. A. TOPF & SÖHNE, Erfurt (Abb. 136), wird die Oberluft durch eine Öffnung oberhalb der Feuertür zugeführt.

Die Klappe *d*, welche die Eintrittsöffnung der Luft verschließt, wird beim Schließen der Feuertür geöffnet. Durch eine Flüssigkeitsbremse *e* wird die Öffnung allmählich selbsttätig verringert und schließlich der Luftzutritt aufgehoben. Durch eine Regulierschraube kann die Zeit des Schließens der Luftklappe geregelt werden.

Ebenfalls von vorn, u. zw. durch Öffnungen in der Schürplatte, erfolgt die Zuführung der Oberluft bei der Einrichtung von PINTHER, Berlin. Die Öffnungen können durch eine Klappe verdeckt oder freigegeben werden. Bei der Feuerung von LEWICKI, Dresden, wird die Oberluft ebenfalls von vorn durch einen schräg aufwärts gerichteten Spalt in der Schürplatte zugeführt. Er wird durch eine Drehklappe verdeckt, die sich durch eine Knagge an der Feuertür selbsttätig öffnet, wenn die Tür geschlossen wird, und umgekehrt.

Am verbreitetsten ist die Luftzuführung an der Feuerbrücke. Auch hier kann die Luftzuführung zeitweilig oder ununterbrochen erfolgen. Letztere Art ist am einfachsten erreichbar mit den Feuerbrückenroststäben (Abb. 134). Sie sind an der Feuerbrücke mit Erhöhungen versehen. Da dieser Teil nicht oder nur wenig mit Brennstoff bedeckt ist, so kann dort die Luft ungehindert eintreten. Diese Ansätze können entweder unmittelbar an den Roststab angegossen (Abb. 134) oder von ihm getrennt sein. Da bei dieser Ausführung der Zutritt der Oberluft ununterbrochen erfolgt, gleichviel, ob die Beschickung periodisch oder ununterbrochen geschieht, so wird bei periodischer Beschickung die eintretende Luftmenge zu groß sein, sobald der Brennstoff entgast ist. Bei der Feuerung von KOWITZKE & Co., Berlin (Abb. 135 und 137), kommt eine eigenartig gestaltete, mit seitlichen Hörnern versehene Gußfeuerbrücke *F* zur Anwendung (Abb. 135). Sie ist hohl und nach unten durch die verstellbare Klappe *K* verschlossen, während sie nach den Rauchgasen zu mit einer größeren Anzahl Öffnungen *O* versehen ist. Die Luftklappen *K* im unteren Teile der Feuerbrücke können entweder von Hand oder in selbsttätiger Weise eingestellt werden. Die Feuerung Bauart SCHMIDT, Hamburg, verfolgt den Zweck, die Oberluft mit den Gasen unmittelbar hinter der Feuerbrücke gut zu mischen.

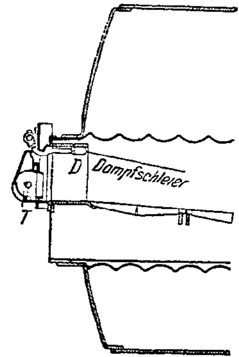


Abb. 138. Feuerung von MARCOTTY, Berlin.

Die aus Schamotte hergestellte Feuerbrücke ist an ihrer oberen Fläche schräg ausgeführt. In einer gewissen Entfernung hinter der Feuerbrücke befindet sich ein Prellbogen aus Schamotte, der zur Kesselachse schräg gestellt ist. Die Brücke ist hohl, und es wird durch sie Luft zugeführt, deren Zutritt in selbsttätiger Weise, eingeleitet durch das Schließen der Feuertür, durch Klappen geregelt wird. Diese Anordnung von Feuerbrücke und Prellbogen soll die Mischung der Gase und der Oberluft fördern.

Dampfschleierfeuerungen. Bei Feuerungen mit Oberluftzuführung ist die Hauptbedingung eine gute Mischung der zugeführten Luft mit den Verbrennungsgasen. Ein Mittel, diesen Zweck zu fördern, ist die Anwendung einer oder mehrerer Dampfstrahlen, welche man, in der Regel von vorn aus, über der Verbrennungszone austreten läßt. Mit diesen Dampfstrahlen wird gleichzeitig auch Luft in den Feuerraum eingeführt. Eine Feuerung dieser Art, die für Lokomotiven Anwendung gefunden hat, rührt von FR. MARCOTTY, Berlin-Schöneberg (Abb. 138), her. Die Luftzuführung erfolgt durch eine in der Feuertür angeordnete Lufttrommel oder Luftrosette. Beim Öffnen der Feuertür wird ein Flüssigkeitskatarakt gespannt und die Trommel nach Türschluß gehoben, wodurch der Luftdurchlaß in der Feuertür frei wird. Gleichzeitig wird durch eine Hebelverbindung der Dampfzufluß zu den über der Feuertür angeordneten Dampfdüsen *D* freigegeben. Nach dem Schließen der Feuertür wird durch den Katarakt die Lufttrommel allmählich geschlossen und auch der Dampfzutritt zu den Dampfdüsen abgesperrt. Bei der Feuerung von STABY kommt ein besonderer Dampfbehälter in Verbindung mit einem Steuerventil, einem Strahlgebläse und einer oder mehreren Winddüsen zur Anwendung.

Einrichtungen zur Veränderung der Größe der Rostfläche. Vielfach ist die Beanspruchung einer Feuerung nicht gleichbleibend, sondern veränderlich. Sind

die Schwankungen wenig bedeutend, so vermag man sie durch Veränderungen der Zugkraft ohne Schädigung der Wirtschaftlichkeit auszugleichen; bei beträchtlichen Schwankungen wird dies indessen schwierig. Durch Änderungen der Größe der Rostfläche hat man versucht, diesen Schwierigkeiten zu begegnen. Bisher ist es nicht gelungen, eine Einrichtung dieser Art herzustellen, die sich dauernd bewährt hat.

Bei der Einrichtung von MÜLLER & KORTE, Berlin-Pankow (Abb. 139), wird die *Feuerbrücke verschiebbar ausgeführt*. Die Verschiebung wird bewirkt durch Zahnräder, die in zwei unten an der Feuerbrücke *B* befindliche Zahnstangen *d* eingreifen und durch über 2 Rollen *e* und *g* laufende Ketten gedreht werden können. Bei einer Einrichtung der BRAUNSCHWEIGISCHEN MASCHINENBAU-ANSTALT, Braunschweig, wird die Verschiebung der Feuerbrücke mittels zweier, mit Gewinde versehener Rohre bewirkt, die durch ihre Drehung 2 an der Feuerbrücke vorgesehene Gewindemuttern verschieben. Auch an Schrägrostfeuerungen (vgl. S. 308) hat man Einrichtungen zur Veränderung der Rostgröße angebracht. Bei der Schrägrostfeuerung von HOCHMUTH, Dresden (Abb. 140), bleibt die Rostgröße als solche unverändert. Soll die Rostleistung verändert werden, so wird der Luftzutritt zu einem Teil des Rostes verhindert. Unter dem Rost *R* befindet sich eine nach oben hin ebene, an dem Rost anliegende verschiebbare Platte *S*, die die Luftspalten je nach ihrer veränderlichen Stellung mehr oder weniger verdeckt. Bei höherwertigem Brennstoff ist die Haltbarkeit aller dieser Einrichtungen gering.

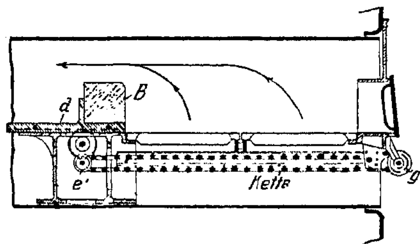


Abb. 139. Verschiebbare Feuerbrücke von MÜLLER & KORTE, Berlin-Pankow.

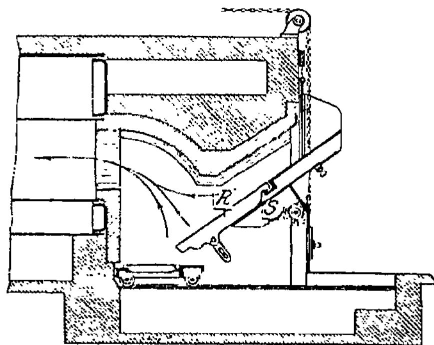


Abb. 140. Feuerung von HOCHMUTH, Dresden.

Mechanische oder selbsttätige Beschickungsvorrichtungen. Die unvollkommene Verbrennung bei periodischer Beschickung hat ihren Grund in der jeweiligen Aufgabe einer verhältnismäßig großen Brennstoffmenge auf den Rost, der dadurch hervorgerufenen Abkühlung des Feuerraumes und dem kurz nach dem Einbringen des Brennstoffes entstehenden Luftmangel, wie dies schon oben dargelegt war. Die dadurch entstehenden Wärmeverluste lassen sich durch eine ununterbrochene Einführung des Brennstoffes in die Verbrennung vermeiden. Einmal aus diesem Grunde, andererseits auch, um von dem Bedienungspersonal unabhängig zu werden, sind die selbsttätigen bzw. mechanischen Beschickungseinrichtungen entstanden.

In bezug auf die Art der Zuführung des Brennstoffes lassen sich drei verschiedene Arten von mechanischen Feuerungen unterscheiden, nämlich:

1. Feuerungen, bei denen der Brennstoff durch Wurfschaufeln oder Wurfräder auf den Rost geschleudert wird (*Wurffeuerungen*);
2. Feuerungen, bei denen der Brennstoff von der Feuertür aus allmählich in die Verbrennungszone gebracht wird, der Brennstoff also wandert (*Wanderrost*);
3. Feuerungen, bei denen der Brennstoff von unten auf den Rost geschoben wird (*Unterbeschickung*).

Während die mechanische Beschickung früher nur in Verbindung mit Planrosten Verwendung fand, wird sie in den letzten Jahren auch bei Schrägrosten angewendet (vgl. Mechanisch betätigte Schrägrostfeuerungen, S. 307).

Wurffeuerungen. Als Organ zum Einschleudern des Brennstoffes auf den Rost können dem Prinzip nach Wurfräder und Wurfschaufeln dienen, wobei letztere mehr und mehr Anwendung finden.

Eine Ausführung mit Wurfrad ist die Feuerung von LEACH. Der Brennstoff gelangt von einem Fülltrichter nach einer Verteilungswalze, die den Brennstoff in das Wurfrad bringt, das den

Brennstoff auf den Rost befördert. Eine vor der Öffnung des Wurfrades befindliche Prellplatte wird selbsttätig in verschiedene Stellungen gebracht, damit alle Rostteile gleichmäßig mit Brennstoff bedeckt werden.

Bei der Beschickungsvorrichtung von J. A. TOPF & SÖHNE, Erfurt (Abb. 141), kommt als Organ zum Einschleudern des Brennstoffes eine Wurfschaufel zur Anwendung. Der Brennstoff wird in den Schütttrichter aufgegeben. An dessen Boden befindet sich ein Tellerschieber, der sich intermittierend dreht, u. zw. führt er drei verschieden große Winkeldrehungen aus. Da auf ihm der Brennstoff aufruht, so macht dieser die Drehbewegung mit und gelangt, indem er durch einen Abstreifer an der Weiterdrehung gehindert ist, in drei verschieden groß abgestuften Mengen vor die Wurfschaufel. Diese wird selbsttätig auf drei verschieden große Spannungen eingestellt, wodurch der Rost auf seine Länge in drei sich teilweise überdeckenden Wurfzonen beschickt wird. Dabei wird, entsprechend der kleineren oder größeren Drehbewegung des Tellerschiebers, die geringste Brennstoffmenge bei der geringsten, die mittlere bei der mittleren und die größte bei der größten Wurfweite vor die Wurfschaufel gebracht. Dadurch wird eine möglichst gleichmäßige Rostbedeckung erreicht, da der Abbrand des Brennstoffes auf dem weiter nach innen liegenden Rostteil in der Regel am größten ist.

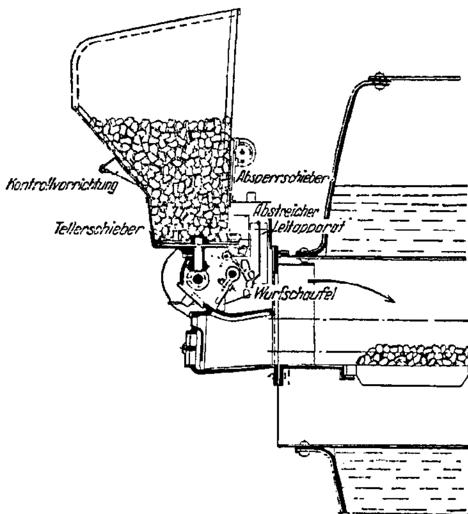


Abb. 141. Beschickungsvorrichtung von J. A. TOPF & SÖHNE, Erfurt.

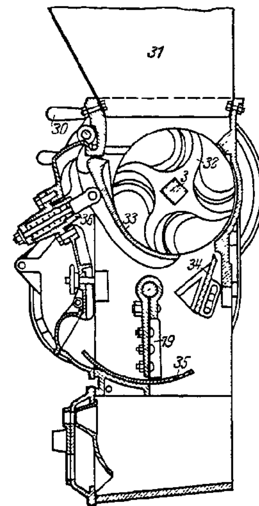


Abb. 142. Beschickungseinrichtung von SEYBOTH, ZWICKAUER FAHRZEUGFABRIK, Zwickau.

Bei der Einrichtung des Spezialwerkes THOST, Zwickau, ist die Wurfschaufel an einer Welle pendelnd aufgehängt und kann durch eine Umschaltevorrichtung ohne Änderung der Übersetzung des äußeren Antriebes auf sehr veränderliche, von außen erkennbare Schlagzahlen in der Minute gebracht werden. Durch ein Knaggenrad kann die Wurfschaufel auf vier verschiedene Wurfweiten eingestellt werden. Bei der Feuerung der Firma MÜNCKNER & CO., Bautzen, wird die Kohle durch einen sog. Ringschieber vor eine Wurfschaufel befördert. Die Beschickungseinrichtung von SEYBOTH (Abb. 142) verwendet für die Zerkleinerung von grobstückigem Brennstoff eine im Boden des Schütttrichters *3* angeordnete Brechwalze *32*, durch die der Brennstoff gegen die beweglich angeordnete Platte *33* gepreßt wird. Größere Kohlenstücke werden dadurch gespalten. Der zerkleinerte Brennstoff gelangt dann auf die Rutschplatte *34* und von da auf die Wurfschüssel *35*, u. zw. erst in dem Augenblick, wenn die Wurfschaufel *19* durch einen Spanndaumen angespannt ist. Wird dieser bei weiterer Drehung des Antriebes freigegeben, so schnellt die Wurfschaufel vor und wirft die Kohle in den Feuerraum. Die Wurfschaufel kann verschieden stark gespannt werden, wobei die Kohle verschieden weit geworfen wird. Dabei ist die Einrichtung getroffen, daß auf den hinteren Teil des Rostes eine größere Anzahl von Schaufelschlägen entfallen als auf den nahe der Feuertür befindlichen Rostteil.

Bei der Beschickungseinrichtung, Bauart LOKI, FEUERUNGS- UND APPARATEBAUANSTALT, Düsseldorf, kann die Verteilung des Brennstoffes in 12 oder weniger einstellbaren Wurfweiten erfolgen. Eine besondere Vorrichtung am Getriebe gestattet, den Brennstoff nach Bedarf zeitweilig an eine bestimmte Stelle zu werfen, etwa wenn an dieser ein besonders starker Abbrand erfolgt.

Wanderroste. Bei diesen Feuerungen wird der Brennstoff von der Feuertür aus allmählich nach der Feuerbrücke selbsttätig befördert. Dieser Zweck kann erreicht werden entweder durch selbsttätig bewegte Roststäbe, die den Brennstoff allmählich nach der Feuerbrücke zu schieben oder durch Kettenroste (s. S. 304). Eine Feuerung der ersten Art ist in Abb. 143 dargestellt.

Hier sind die Roststäbe mit zahnartigen Erhöhungen *h* versehen. Sie werden durch Daumen der Exzenterwelle *i* und entsprechend geformte Roststabköpfe in der Art bewegt, daß sie zunächst in geschlossener Reihe von vorn nach der Feuerbrücke bewegt werden. Die Rückbewegung der Roststäbe hingegen erfolgt nicht in geschlossener Lage, sondern es wird zuerst jeder erste, dritte, fünfte u. s. w. nach vorn gezogen, worauf der zweite, vierte u. s. w. Roststab folgen. Der Brennstoff gelangt vom Trichter *a* aus in den Kasten *b*, wird von dem hin- und hergehenden Kolben über das mit Wasser gekühlte Verteilungsstück *d* auf die Platte *f* und von hier auf den Rost geschoben, durch dessen Bewegung, unterstützt durch die Roststabform, der Brennstoff allmählich nach der Feuerbrücke befördert wird. Bei *n* sollen nur die unverbrauchten Brennstoffteile anlangen.

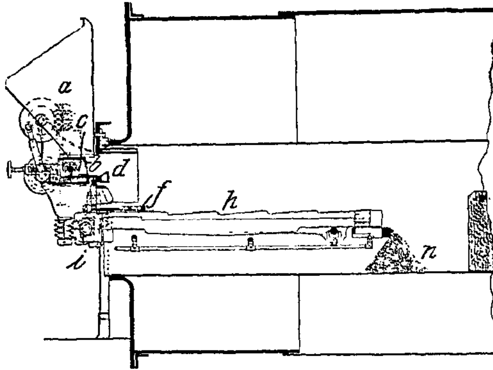


Abb. 143. Feuerung der GESELLSCHAFT FÜR DAMPFTECHNIK.



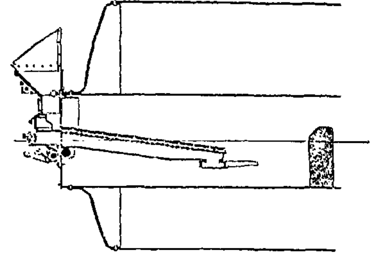


Abb. 144. Abb. 145. PLUTO-STOKER-Feuerung und deren Roststäbe.

Auch bei der PLUTO-STOKER-Feuerung, Abb. 144 und 145, kommen bewegte Roststäbe zur Anwendung. Sie sind hohl, und der ganze Rost ist geneigt, ähnlich einem Schrägrost. Die einzelnen, 100 *mm* breiten und 200 *mm* hohen Roststäbe sind hohl, und ihre Oberfläche ist stufenförmig. Durch einen besonderen Antrieb erhalten sie eine hin und her gehende Bewegung, wodurch der Brennstoff, unterstützt durch die Schräglage des Rostes, von dem vorn liegenden Schütttrichter aus allmählich nach hinten bzw. nach unten geschoben wird. Die Verbrennungsluft tritt durch die hohlen Roststäbe und die an ihrer Oberfläche befindlichen Schlitze ein. Bei schlackenden Kohlen dürfte die Reinigung des Rostes Schwierigkeiten bieten.

Kettenroste. Bei den sog. Kettenrosten, die von zahlreichen Firmen hergestellt werden, besteht der Rost aus kurzen gußeisernen Roststäben, die nach Art einer endlosen Kette zu einem breiten Band zusammengesetzt sind. Die Breite dieses Bandes ist gleich der gesamten Rostbreite; es wird am vorderen und hinteren Ende über je eine drehbare Walze geführt.

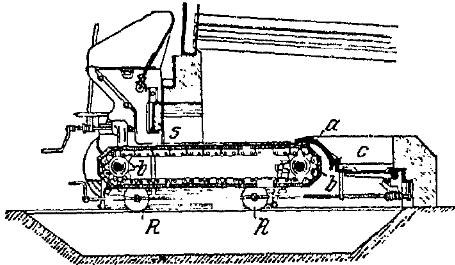


Abb. 146. Kettenrostfeuerung.

In Abb. 146 wird diese Walze *b* am vorderen Rostende in geeigneter Weise angetrieben. Durch Geschwindigkeitsveränderung des Antriebes kann der Vorschub des Rostes auch während des Betriebes geändert werden. Um eine bestimmte Höhe der Brennschicht einstellen zu können, ist hinter dem Schütttrichter ein Schieber *s* angebracht, der in geeigneter Art verstellt werden kann. Der Verbrennungsvorgang spielt sich wie folgt ab: Auf dem vorderen Rostteil wird der Brennstoff entgast; die eigentliche Verbrennung soll auf dem mittleren Rostteil stattfinden, während am Ende des Rostes nur die ausgebrannten Verbrennungsrückstände anlangen sollen. Hier befindet sich der lose aufliegende Schlackenabstreifer *a*. Die Schlacken sammeln sich im dahinter liegenden Raume *c*, von wo sie in geeigneten Zeitabständen entfernt werden. Bei den neueren Konstruktionen wird in der Regel der Abschluß des Raumes *c* hinter der Feuerbrücke durch die Verbrennungsrückstände selbst gebildet. Der ganze Rost ist in der Regel auf einem Rostwagen *R* aufgebaut und kann dann aus der Feuerung ausgefahren werden.

Die von den verschiedenen Firmen meist in gleich guter Ausführung gelieferten Konstruktionen unterscheiden sich in Einzelheiten, durch die hinsichtlich einer guten Verbrennung, guter Regelung, guter Auswechselbarkeit der Rostglieder u. s. w. besondere Vorteile erreicht werden sollen.

Bei dem Wanderrost der DEUTSCHEN BABCOCKWERKE, Oberhausen, besteht der Rostbelag aus gußeisernen Gliedern von besonderer Form, die der Eigenart der Kohle angepaßt werden. Die Rostglieder sind, leicht auswechselbar, auf Querträger aufgeschoben. Der seitliche Abschluß der Rostglieder gegen das Mauerwerk wird durch bewegliche gußeiserne Stege gebildet. Die Zugängigkeit

der Rosttür und des Gewölbes wird durch die Ausbildung der unteren Vorderwand als Schieber erreicht, der durch Drehen eines Handrades schnell gehoben und gesenkt werden kann. Der Antrieb erfolgt durch einen mit dem Getriebe des Rostes unmittelbar gekuppelten Motor. Das staubdicht gekapselte Antriebsgehäuse ist mit Rücksicht auf die von vorn einzustellende Rostspannung fahrbar eingerichtet. Die Änderung des Rostvorschubes erfolgt im Getriebe auf 4 verschieden große Geschwindigkeiten. Neuerdings empfiehlt die Firma eine Einkapselung der Wanderroste, zwecks Zufuhr der Verbrennungsluft entsprechend der Rostbelastung. Die Einrichtung besteht aus einer die Luft abschließenden Ummantelung des aus dem Kesselmauerwerk nach vorn herausragenden Rostteiles. Die daran angebrachten Regelklappen gestatten, die Menge der Verbrennungsluft entsprechend der Rostbeanspruchung bis zum völligen Luftabschluß zu regeln.

Bei der Feuerung der VEREINIGTEN KESSELWERKE A. G. DÜREN (früher PETRI-DEREUX) (Abb. 147) setzt sich jedes Rostelement aus 2 als Rostträger dienenden Querstäben zusammen, die auf den Gelenkbolzen der Kette ruhen. Die auf den Rostträgern gelagerten Roststäbe werden seitwärts, u. zw. lose und leicht auswechselbar, eingeschoben. Die Roststäbe können dem Brennstoff angepaßt werden, da sie in verschiedenen Formen (Plan-, Polygon-, Zahnroststäbe) ausgeführt werden. Die Auswechslung eines schadhaft gewordenen Rostelementes kann während des Betriebes in demjenigen Zeitpunkte erfolgen, in welchem sich der betreffende Rostteil am vorderen Rostende befindet. Zwecks selbsttätiger Reinigung des Rostbelages am hinteren Rostende sind die Rostabträger gelenkartig mit der Rostkette verbunden. Deshalb kippt am hinteren Rostende jedes einzelne Rostglied um und fällt mit hartem Schlag auf einen Führungsbogen, wobei es bei einer weiteren Bewegung weitere Schläge durch kleine Vorsprünge erhält. Anhaftende Schlacke wird dadurch von den Rostgliedern abfallen. Durch die getroffene Anordnung wird gleichzeitig die Kühlung der Rostglieder verbessert.

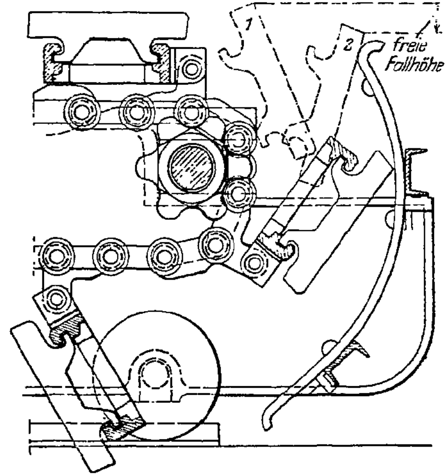


Abb. 147. Einrichtung zur selbsttätigen Rostreinigung bei dem Wanderrost der VEREINIGTEN KESSELWERKE A. G., DÜREN.

Eine in besonderer Art ausgeführte Feuerbrücke kommt bei der Feuerung von L. & C. STEINMÜLLER, Gummersbach, zur Verwendung (Abb. 148). Durch Anstau am Rostende soll ein besseres Ausbrennen der Rückstände und eine bessere Zuführung und Verteilung der Verbrennungsluft auf die Rostfläche erfolgen. Gleichzeitig soll damit eine selbsttätige Entschlackung des Rostes erreicht werden. Die Einrichtung besteht in der Hauptsache aus der Schlackenkammer *s*, dem hohlen, wassergekühlten Feuerbrückenkörper *a*, den Pendeln *b*, den Laufgewichten *c* mit den Laufgewichtsrahmen *d*. Die einzelnen Pendel sind rostartig ausgebildet und an dem hinter der Feuerbrücke befindlichen Träger *e* aufgehängt. Durch die am Rahmen *d* angeordneten verstellbaren Klemmen *f* kann das

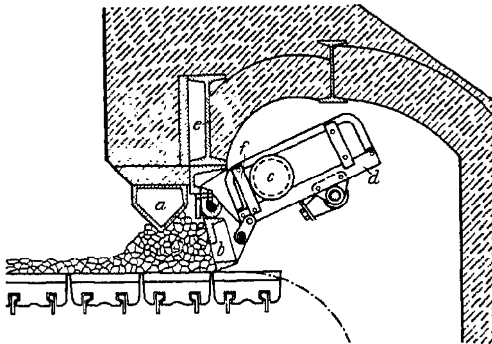


Abb. 148. Feuerbrücke zum Wanderrost von L. & C. STEINMÜLLER, Gummersbach.


Abb. 149*a*.


Abb. 149*b*.

Rostglieder der Feuerung von L. & C. STEINMÜLLER, Gummersbach.

Laufgewicht *c* in jede Lage gebracht werden, wodurch der Staudruck der Pendel dem Brennstoff angepaßt werden kann. Unter Verwendung besonders gestalteter Rostglieder (Abb. 149*a* und 149*b*) kann die Feuerung auch zur Verbrennung geringwertigen Brennstoffes (Braunkohle) dienen.

Weiterhin gut durchgebildete Konstruktionen von Kettenrosten sind diejenigen von A. BORSIG, Berlin-Tegel, BÜTTNER-WERKE, Uerdingen am Rhein, DÜRRWERKE, Ratingen-Ost, der *Bamag*, Dessau, von WALTHER & Co., Köln-Dellbrück u. a. Bei der Feuerung der *Bamag*, Dessau wird dem Wanderrost noch ein besonderer Vorrost, der BESSERT-Vorrost, vorgebaut, besonders wenn es sich darum handelt,

mit verschiedenartigen Brennstoffen, etwa zum Teil mit Braunkohle, zu arbeiten. Zur ausschließlichen Verfeuerung von Braunkohle, Torf u. dgl. auf Wanderrosten wird von der *Bamag* ein mehrstufiger Vorrost mit Schwelrost vorgebaut.

Um auf Wanderrosten auch schwer verbrennliche Brennstoffe, wie Koks, Magerkohle und deren Abfälle, verbrennen zu können, werden die Kettenroste mit Unterwind betrieben (vgl. Preßluft-Feuerungen, S. 307). Dabei wird der Rost nach vorn zu mit einer luftdichten Einschalung versehen und in den so geschlossenen Aschenraum mittels eines Ventilators Luft eingeblasen. Die Firma WALTHER & Co., Köln-Dellbrück, hat diese Ausführung in den letzten Jahren besonders gut durchgebildet, so daß fast alle Kohlearten in der gleichen Feuerung ohne deren Umänderung verwendbar sind.

Unterbeschickung. Um die aus gasreichen Brennstoffen entweichenden brennbaren Gase zu zwingen, durch die glühende Brennschicht zu streichen, kann der Brennstoff von unten auf den Rost gebracht werden. Der beabsichtigte Zweck kann durch verschiedene Mittel erreicht werden, wie Anwendung ununterbrochen gedrehter, unterhalb des Rostes angeordneter Schraubenspindeln, hydraulisch bewegter Kolben u. dgl.

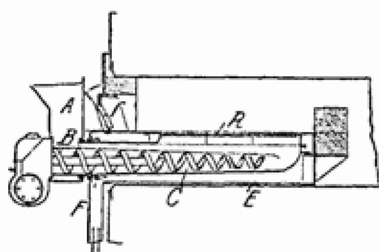


Abb. 150. Feuerung der DEUTSCHEN UNTERSCHUB-FEUERUNGS-GESELLSCHAFT, Mannheim.

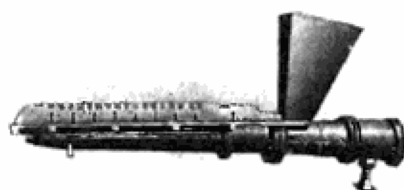


Abb. 151. Preßluftfeuerung mit selbsttätiger Beschickung von JONES (Gesamtansicht).

Erwähnt sei hier die Feuerung von WEGENER, bei der ein runder, von der Mitte aus nach allen Seiten etwas abfallender Rost zur Verwendung kommt. In seiner Mitte mündet ein Rohr, durch das der Brennstoff mittels eines hydraulisch betätigten Kolbens nach oben auf den Rost gedrückt wird. Die Kohle breitet sich kegelförmig auf dem Rost aus, die Schlacke wird an seiner Peripherie entfernt. Trotz guter Ausnutzung des Brennstoffes konnte die Feuerung in der Praxis nicht festen Fuß fassen.

Bei der Feuerung der DEUTSCHEN UNTERSCHUB-FEUERUNGS-GESELLSCHAFT, Mannheim, ist der Rost in der Mitte durch eine obere Rinne unterbrochen, zu deren Seiten sich die dachziegelartig übereinander liegenden Rostelemente anschließen. Aus dem vor der Feuerung angeordneten Fülltrichter *A* (Abb. 150) wird die Kohle durch eine unter dem Rost liegende Schnecke (Schraube) in das ebenfalls unter dem Rost liegende Zuführungsrohr *C* befördert, das nach oben hin offen ist. Durch diese Rinne wird die Kohle mittels der sich langsam drehenden Schnecke nach oben auf den Rost gedrückt. An diese Rinne schließt sich nach beiden Seiten der eigentliche Rost *R* an. Der Raum unter dem Rost ist allseitig geschlossen und wird durch ein Luftgebläse unter Luftdruck gesetzt, der bis etwa 20 *mm* Wassersäule beträgt. Die Preßluft wird durch das Rohr *F* dem geschlossenen Windkasten *E* zugeführt. *f* ist die Feuertür, durch die eine Reinigung des Rostes erfolgen kann.

Bei der JONES-Unterschubfeuerung (Abb. 151), ausgeführt von der GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE ANLAGEN UND ERFORDERNISSE, G. M. B. H., Wien, wird ebenfalls eine selbsttätige Beschickung erreicht durch eine im unteren Teil der Feuerung liegende Beschickungsmulde. Ein eigentlicher Rost ist nicht vorhanden; er wird vielmehr ersetzt durch beiderseits an die Mulde anschließende Hohlkörper, welche längs des oberen Randes der Mulde mit zahlreichen Luftdüsen versehen sind, durch welche die Preßluft zum Brennstoff tritt. Die Zuführung des Brennstoffs erfolgt durch einen unterhalb des Schütttrichters gelagerten Vorschubkolben, dessen Bewegung durch einen Steuerapparat veranlaßt wird. Durch eine besondere Einrichtung kann bei dieser Feuerung erreicht werden, daß der im Kessel vorhandene Dampfdruck die Brennstoff- und Luftzufuhr entsprechend der Kesselbelastung ändert. In diesem Falle erfolgt der Antrieb des Preßluftventilators und des Vorschubkolbens für den Brennstoff durch eine besondere kleine Dampfmaschine; die Schnelligkeit ihres Ganges hängt von der Dampfspannung im Kessel ab, so daß entsprechend der Zu- oder Abnahme der Dampfspannung mehr oder weniger Brennstoff und Verbrennungsluft zugeführt werden.

Auch die *Bamag*-Unterschubfeuerung (Abb. 152) ist als Unterwindfeuerung gebaut, um hohe Rostleistungen erzielen zu können. Bei geringer Rostbelastung kann der Betrieb jedoch auch mit natürlichem Zuge erfolgen. Der Brennstoff gelangt vom Schütttrichter in die Zuführungsretorte, an die sich seitlich der dachförmig geneigte Rost anschließt, der aus gebündelten, mit Düsen versehenen Roststäben besteht. Innerhalb der Retorte befindet sich der mit Vorsprüngen versehene,

durch ein vorn liegendes Getriebe selbsttätig bewegter Kohlenmitnehmer, dessen in der Zeiteinheit ausgeführte Hübe entsprechend der Rostbeanspruchung geregelt werden können. Bei jedem Vorgang dieses Kohlenmitnehmers wird eine bestimmte Brennstoffmenge auf den Rost befördert; beim Rückgang ist ein etwaiges Zurücktreten der Kohle nach dem Schütttrichter gesperrt.

Entgegen den bisher beschriebenen Feuerungen mit Unterbeschickung erfolgt bei der Riley-Stoker-Feuerung der Deutschen Evaporator-A. G., Berlin, die Zuführung des Brennstoffes nicht durch Stoßstangen oder Schnecken, sondern einerseits durch den Kohlennachschub vom Schütttrichter her, andererseits durch die hin und her gehende Bewegung der einzelnen Rostelemente. Hierbei ist der Rost aus einzelnen hohlen Elementen zusammengesetzt, die nach oben hin mit Brenndüsen versehen sind. Dadurch lassen sich Rostflächen jeder Breite herstellen.

Mechanische Schrägrostfeuerungen. Auch Schrägrost- und Treppenrostfeuerungen führt man neuerdings mit selbsttätigen Beschickungsvorrichtungen aus. Sie sind im Anschluß an den Abschnitt Treppenrostfeuerungen beschrieben.

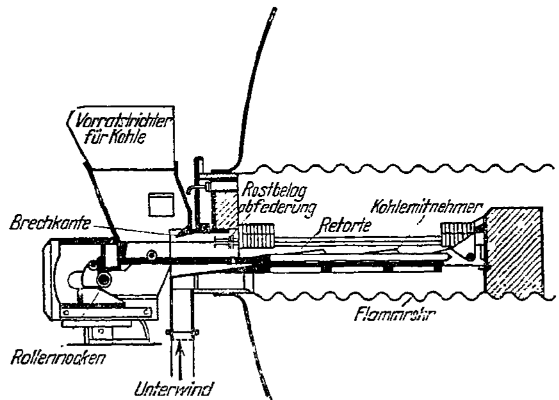


Abb. 152. Unterschubfeuerung der *Bamag*, Dessau.

Preßluftfeuerungen (Unterwindfeuerungen). Während bei den normalen Feuerungen der Aschenraum offen ist und die Verbrennungsluft durch den im Feuerraum vorhandenen Unterdruck durch die Rostspalten angesaugt wird, ist der Aschenfall bei den Preßluft- oder Unterwindfeuerungen geschlossen, und es wird in ihn mittels Gebläse Preßluft unter einem Druck von 25 *mm* Wassersäule und mehr zugeführt. Die Verbrennungsluft tritt deshalb mit erheblich gesteigerter Geschwindigkeit an den Brennstoff. Aus diesem Grunde können in solchen Feuerungen auch Brennstoffe verbrannt werden, die bei natürlichem oder mäßig verstärktem Zuge nicht verbrannt werden können, wie Abfälle von Kohlen (Gruskohlen, Fein- und Staubkohlen, Koksklein u. dgl.). Für 1 m^2 Rost können von diesen Brennstoffen auch entsprechend größere Mengen verbrannt werden, wodurch, trotz ihres geringeren Heizwertes, normale Rostleitungen erreichbar sind. Bei Verwendung normaler Brennstoffe ist es möglich, durch solche Feuerungen die Rostleistung gegenüber normalem Zuge zu erhöhen.

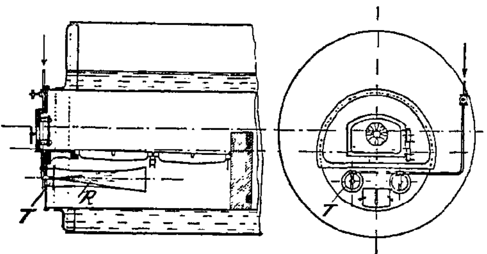


Abb. 153. Einfache Preßluftfeuerung.

Dem Prinzip nach wird eine solche Preßluftfeuerung mit geschlossenem Aschenfall durch Abb. 153 dargestellt. Die Preßluft wird dabei erzeugt durch mehrere im Aschenfall angeordnete Dampfdüsen, die von Lufttrichtern *T* umgeben sind, an die sich Luftverteilungsrohre *R* anschließen. Der Dampfbedarf solcher Einrichtungen ist im Verhältnis zur erzielten Wirkung beträchtlich, und man wendet daher Dampfstrahlgebläse an, die neben der Feuerung untergebracht werden, oder noch besser Schleudergebläse oder Ventilatoren (vgl. auch künstlicher Zug). Infolge des höheren Druckes im Aschenfall und des für solche Feuerungen meist in Frage kommenden feinkörnigen Brennstoffs sind die sonst verwendeten Spaltenweiten des Rostes zu groß. Man wählt daher die Rostspalten nur 2—3 *mm* breit; doch können sich dabei leicht stichflammenartige Stellen auf dem Rost bilden, wenn sich einzelne Roststäbe verbogen haben. Durch besondere Gestaltung des Rostes versucht man, diesem Übelstande zu begegnen.

Bei dem Rost von PERRET werden die einzelnen Roststäbe sehr hoch ausgeführt und tauchen mit ihrem unteren Teil in Wasser, das sich in dem nach außen hin geschlossenen Aschenfall in einer solchen Höhe befindet, daß zwischen Wasserspiegel und Rostoberfläche ein genügender Raum zur gesicherten Luftzuführung und Verteilung verbleibt. In den Zwischenraum zwischen Wasserspiegel und Rostoberkante wird von einem Ventilator aus Luft zugeführt. Im Wasserkasten vorgesehene Reinigungstüren gestatten die Entfernung der in ihn gelangenden Asche.

Abweichend von der üblichen Ausführung besteht der Rost bei der KUDLICZ-Feuerung (Abb. 154) nicht aus einzelnen Roststäben, sondern setzt sich aus Platten von etwa 230 *mm* Breite zusammen. In diesen Rostplatten befindet sich eine große Anzahl (für 1 m^2 etwa 1000 Stück) runde, konische Öffnungen, oben etwa 3 *mm*, unten etwa 25 *mm* im Durchmesser. Unterhalb der Platten sind nach außen hin geschlossene Windkästen angebracht, die durch Strahl- oder Schleudergebläse Preßluft erhalten. Infolge der feinen Öffnungen gestattet dieser Rost die Verfeuerung feinkörnigen Brennstoffs. Auf ähnlichen Rosten kann auch Koksgrus verbrannt werden, der ja einen sehr billigen Brennstoff darstellt. Durch V. A. KRIDLO, Prag, ist dieser Rost weiter verbessert worden, indem er die Einteilung der Luftöffnungen in anderer Weise vornahm (Abb. 155). Er verteilt sie nicht gleichmäßig auf die Rostplatten, sondern ordnet sie in Gruppen an.

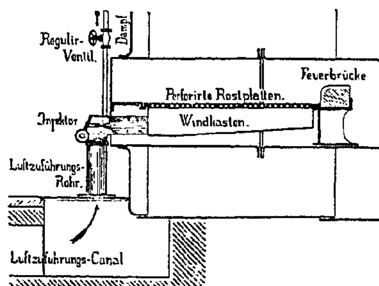
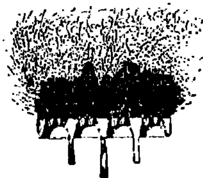
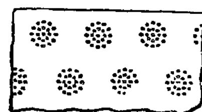


Abb. 154. Feuerung von KUDLICZ.



Abb. 155 *a*. Abb. 155 *b*.
Rostplatten von V. A. KRIDLO, Prag.

Eine ähnliche Wirkung kann erreicht werden durch Roststäbe gewöhnlicher Stärke, die jedoch keine durchgehenden Luftspalten erhalten, sondern in Abständen von etwa 40 *mm* kleine Öffnungen freilassen. Die Wirkungsweise derartiger Roste ist zwar ähnlich, wie vorher angegeben, doch nur so lange, als die einzelnen Roststäbe dicht und gleichmäßig aneinanderliegen. Bei der HERMANNS-Feuerung stehen die Stäbe quer zur Längsrichtung des Rostes. Die in den Aschenfall eingeblasene Druckluft soll dadurch gezwungen werden, sich gleichmäßiger über den gesamten Rost zu verteilen. Die Feuerung von KOESTER & KOGEL benutzt die zugeteilte Luft, ehe sie in die Verbrennung eintritt, zur Kühlung der Roststäbe. Zu diesem Zwecke sind sie mit 2 übereinander angeordneten Kanälen versehen. An deren einem Ende wird die Preßluft zugeführt; an dem anderen tritt sie in den geschlossenen Aschenraum und dann durch die Luftspalten zum Brennstoff.

Auch die im Abschnitt „Unterbeschickung" beschriebenen Feuerungen mit Brennstoffzuführung von unten her bedürfen, infolge der hohen Brennschicht, der Zuführung von Preßluft in den geschlossenen Aschenraum (s. d., S. 289), wie eine Preßluftzuführung nicht allein bei Planrosten, sondern zur Erhöhung der Einheitsrostleistung auch bei Schräg- und Treppenrostfeuerung Anwendung findet.

Erwähnt sei hier noch die Feuerung mit ausgeglichenem Zug (vgl. Einrichtungen zur Regelung des Zuges, S. 298).

Schrägroste. Bei der Planrostfeuerung liegt der Rost ganz oder nahezu horizontal; dagegen schließt er bei den geneigten Rosten oder Schrägrostfeuerungen einen Winkel von 25° oder mehr mit der Horizontalen ein (Neigungswinkel). Der Brennstoff wird am oberen Rostende in einen Schütthals oder Schütttrichter aufgegeben und soll dann infolge der Schräglagerung des Rostes selbsttätig nach unten gleiten. Am unteren Rostende sollen nur unverbrennliche Rückstände ankommen, die dann von unten mittels Krücken od. dgl. abgezogen werden. Der Neigungswinkel richtet sich nach der Art des Brennstoffs; dieser soll einerseits gut nach unten rutschen, andererseits sich nicht überstürzen. Im allgemeinen soll die Neigung des Rostes derart sein, daß die eigentliche Verbrennung auf dem mittleren Rostteil stattfindet. Vorteilhaft ist es, den Rost mit einer Vorrichtung zur Verstellung seiner Neigung zu versehen, um diese einer etwa wechselnden Zusammensetzung des Brennstoffs anzupassen.

Der Verbrennungsvorgang soll sich bei diesem Rost, wie folgt, abspielen: Der am oberen Rostende aufgegebene Brennstoff rutscht allmählich infolge seines eigenen Gewichts auf dem Rost nach unten; im gleichen Maße erwärmt er sich und ent-

sendet Gase, bis er sich entzündet und verbrennt. Die Rückstände am unteren Rostende müssen von Zeit zu Zeit entfernt werden. Eine etwaige Nachhilfe erfolgt von oben her durch den Schürhals, besondere Schlackentüren oder Schüröffnungen. Die gedachte Art der Verbrennung ist dem Wesen nach durchaus richtig, doch verlangt sie einen Brennstoff von gleichmäßiger und gleichartiger Beschaffenheit. Die Verbrennung erfolgt dann mit geringster Rauchentwicklung. Ist der Brennstoff ungleichmäßig, so überstürzt er sich leicht, was zu Rauchbildung Veranlassung gibt. Setzt sich weiter die Schlacke auf den Rosten fest, so wird ein geordnetes Nachrutschen des Brennstoffs unmöglich; die Bedienung wird dann schwierig, da ein Losstoßen der Schlacke schwer ausführbar ist. Schrägrostfeuerung eignet sich für möglichst gleichmäßigen Betrieb, da sie sich größeren Schwankungen nur schwer anzupassen vermag. Für die Verwendung von Steinkohle hat heute der Schrägrost durch die Einführung der Feuerungen mit mechanischer Beschickung wesentlich an Wichtigkeit verloren; hingegen wird er auch heute noch vorzugsweise für Braunkohlen als Treppenrost angewendet.

Der eigentliche Schrägrost. Bei der eigentlichen Schrägrostfeuerung kommt, ganz wie beim Planrost, ein aus einzelnen Roststäben zusammengesetzter Rost zur Verwendung. Die Form der einzelnen Stäbe ist aus den Abb. 156 und 157 ersichtlich wie auch sog. Formstäbe (Sparstäbe, Polygonstäbe u. dgl.), ebenfalls wie beim Planrost, je nach der

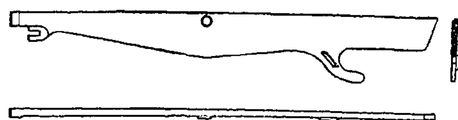


Abb. 156. Roststab für Schrägrostfeuerung.

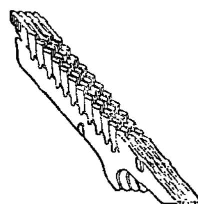


Abb. 157. Polygonroststab für Schrägrostfeuerung.

Art des Brennstoffs, in Gebrauch sind. Die Roststäbe sind im allgemeinen am oberen Ende etwas stärker als unten, und dementsprechend ist oben die Spaltenweite kleiner als am unteren Ende. Dadurch soll ein Durchfallen feinerer Brennstoffteile vermieden und der Luftzutritt am oberen Rostteil beschränkt, hingegen nach der Mitte und dem unteren Ende des Rostes hin vermehrt werden.

Ein besonderer Übelstand bei Schrägrostfeuerungen ist der große Roststabverbrauch, da besonders die unteren Enden abbrennen, wenn sich die Verbrennungszone zu tief nach unten erstreckt. Um den zu starken Abbrand der Roststabenden zu vermeiden, wird das untere Ende senkrecht nach unten gehend ausgeführt. Zur Entfernung der Verbrennungsrückstände wird am unteren Rostende, besonders bei geringerwertigem Brennstoff, ein kleiner Schlackenrost angeordnet, der ausziehbar ist. Mitunter fehlt ein solcher unterer Abschluß des Rostes, und der Zwischenraum zwischen Roststabenden und Feuerbrückenwand wird durch Schlacke ausgefüllt, die dann von Zeit zu Zeit von unten abgezogen wird. Abb. 142, Bd. **III**, S. 524, veranschaulicht eine Schrägrostfeuerung, eingebaut in ein besonderes Rohrstück eines Kessels; diese Art Feuerungen wird auch als TENBRINK-Feuerung bezeichnet. Ein eigentlicher, größerer Schütttrichter ist nicht vorhanden, sondern nur ein Schütt- und Schürhals. Zur Änderung der Schütthöhe auf dem Rost kann eine gußeiserne Platte in verschiedener Höhe über der Schürplatte eingeschoben werden. In Abb. 158 ist ebenfalls eine Schrägrost-Innenfeuerung an einem Dampfkessel dargestellt; dabei ist die Feuerung in das ziemlich weit ausgeführte Flammrohr des Kessels eingebaut. Die Feuerbrücke wird dabei durch einen quer in das Flammrohr eingebauten Zylinder C gebildet. T ist der Schütttrichter, S die Schürplatte, P die Einstellplatte zum Regeln der Schütthöhe, R der Rost, A der Aschenfall, B die Aschenfalltür. Bei der Feuerung von PIONTEK ist am unteren Ende des Schrägrostes ein um eine waagrechte Achse drehbarer Walzenrost angeordnet, der durch eine besondere Vorrichtung von außen her ständig umgedreht wird; das Nachrutschen des Brennstoffs

von oben her soll dadurch gefördert werden. Zur Erleichterung des Abschlackens werden bei der Einrichtung von Gebr. Ritz & Schweitzer, Schwäb. Gmünd, die Roststäbe am unteren Ende mit einer Ausbuchtung versehen, so daß dieser Teil stets mit Schlacke bedeckt ist. Das Entschlacken erfolgt mittels eines besonderen Hakens, mit dem man die Rostspalten im unteren Teile des Rostes befährt.

Der Treppenrost. Hierbei liegt der Rost ebenfalls schräg, doch besteht er aus einer Anzahl treppenartig übereinander angeordneter Platten, den Treppenrostplatten. Verwendung findet dieser Rost hauptsächlich zur Verbrennung geringerwertiger Brennstoffe, wie Braunkohle, Holzabfälle, Torf. Ein Treppenrost üblicher Bauart ist durch Abb. 159 dargestellt.

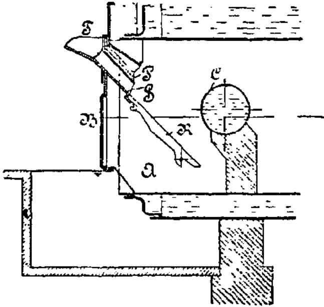


Abb. 158. Feuerung von Tenbrink.

Der Brennstoff wird in einen Schütttrichter T aufgegeben und gelangt, in der Schichthöhe durch einen Schieber C geregelt, auf den Rost R. Die übereinandergestellten Rostplatten stützen sich seitlich auf die Rostwangen. Am unteren Ende des Rostes befindet sich ein kleiner, nach vorn herausziehbarer Schlackenrost R_1, meist mit Doppelverschluß.

Bei der Feuerung von J. A. Topf & Söhne ist der Schütttrichter unten durch einen Stempelrost abgeschlossen; durch Ziehen der Stempel kann an jeder Stelle des Rostes für Brennstoffnachschub gesorgt werden. Um den Neigungswinkel des Rostes ändern zu können, ist eine Stellvorrichtung vorgesehen. Hierdurch kann die Rostneigung der Beschaffenheit des Brennstoffs angepaßt werden. Bei dem sog. Münchener Stufenrost stehen die einzelnen Rostplatten nicht parallel, sondern sind verschieden stark geneigt. Es wird dadurch möglich, sie von einem in Augenhöhe liegenden Punkt des Heizerstandes aus übersehen zu können. Um dem Brennstoff außer zwischen den einzelnen Rostplatten auch noch durch diese selbst Luft zuzuführen, werden sie, bei einer Ausführung von Thost, auch noch mit Luftschlitzen versehen (Abb. 160). Für bestimmte Fälle, z. B. bei Lokomobilkesseln mit ausziehbarem Röhrensystem, wird die gesamte, vor den Kessel gebaute Feuerung fahrbar ausgeführt.

Schütt- oder Füllfeuerungen. Abweichend von den vorher beschriebenen Schräg- und Treppenrostfeuerungen wird bei den sog. Füllfeuerungen (auch Halbgasfeuerungen genannt) im oberen Teil des Rostes ein von dem eigentlichen Verbrennungsraum durch ein Wehr (teilweise Trennungswand) abgeschlossener Vergasungs- bzw. Entgasungsraum geschaffen. In ihm kann eine verhältnismäßig große Brennstoffmenge Platz finden, welche der von dem Verbrennungsraum ausgestrahlten Wärme ausgesetzt

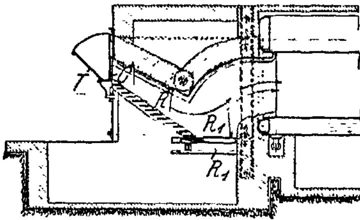


Abb. 159. Treppenrost.

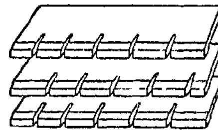


Abb. 160. Treppenrostplatten mit Schlitzen.

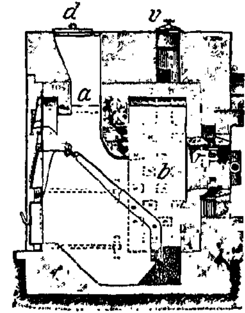


Abb. 161. Füllfeuerung von C. Reich, Hannover.

ist und daher entgast wird. Eine Verbrennung soll in dem Entgasungsraum nicht vor sich gehen. Das Wehr soll ein Heraufbrennen nach diesem Raum verhindern. Abb. 161 stellt die Füllfeuerung von C. Reich, Hannover, dar.

Der Brennstoff wird durch Fülldeckel d in den Schacht a eingebracht und gelangt auf den geneigt liegenden Rost. Die Verbrennungsluft wird durch seitlich angeordnete, verschließbare Öffnungen zugeführt. Die Verbrennung erfolgt auf dem unteren Teil des Rostes im Raum b, in welchem sich die Verbrennungsgase mit den durch besondere Öffnungen aus dem Raum a übergesaugten, brennbaren Gasen mischen, die aus dem erwärmten Brennstoff entweichen. Um dieses Gasgemisch zur Verbrennung zu bringen, wird ihm an der verengten Stelle r (dem Brenner) vorgewärmte Verbrennungsluft zugeführt. Diese Luft (Oberluft oder Sekundärluft) tritt vom Ventil v durch einen Verbindungskanal in die zu beiden Seiten des Verbrennungsraums vorgesehenen Kanäle (Luftkammern), wo sie erwärmt wird. In und unmittelbar hinter der Einschnürung r tritt die so erhitzte Luft zu den Gasen und führt deren Verbrennung herbei, die bei richtiger Zumischung der Verbrennungsluft in vollkommener Weise zu erreichen ist.

Bei der Feuerung von KEILMANN & VÖLKER, Bernburg (Abb. 162), besteht der Rost aus 2 verschieden stark geneigten Teilen.

Der obere Teil *a* ist stärker geneigt als der untere *b*. Durch 2 Zwischenwände (Wehre) *d* und *g* werden die Räume *e* und *f* gebildet. Das Wehr *d* ist zur Einstellung einer verschiedenen Schichthöhe verschiebbar. Die im Raume *e* aus dem Brennstoff entweichenden Gase treten durch Schlitze im Wehr *d* nach dem Raum *f*. Hier mischen sich die Gase mit der durch Rohr *h* eintretenden Luft, die auf ihrem Wege vorgewärmt wird. Der entgaste Brennstoff gelangt auf den zweiten, weniger schräg liegenden Rost *b*, wo er zur Verbrennung kommt. Das Gas-Luft-Gemisch gelangt teils unterhalb der Zwischenwand *g*, teils durch Schlitze *k* nach dem Raum *m*, wo die eigentliche Verbrennung stattfindet. Durch die Schrauben *n* ist die Neigung des unteren und oberen Rostes verstellbar. Am unteren Rostende ist ein kleiner Schlackenrost *l* vorgesehen, der für bestimmte Zwecke durch einen rostlosen hohlen Kasten ersetzt wird, der mit Doppelwandungen oder mit Umlaufkanälen versehen ist, die durch hindurchstreichende Luft gekühlt werden.

Bei der Füllfeuerung von FRÄNKEL & CO., Leipzig, ist ein muldenförmiger Rost angewendet. Der Brennstoff wird durch Einschüttüren über der Feuerung eingebracht und fällt auf hufeisenförmig gestaltete Mauerbogen aus Schamotte. Zwischen diesen und dem angrenzenden Mauerwerk verbleiben Schächte, durch welche der Brennstoff auf den Rost gelangt. Auf diesem Wege wird er allmählich entgast; die dazu erforderliche Wärme geben die Mauerwerksbogen ab. Entgast gelangt der Brennstoff auf den Rost; die Verbrennung findet innerhalb der hufeisenförmig gestalteten Mauerbogen statt. Die Verbrennungsluft wird zum Teil durch die Rostspalten, zum anderen Teil, entsprechend vorgewärmt, durch besondere Kanäle zugeführt. Infolge der bei allen diesen Füllfeuerungen erforderlichen Wehre, Bogen, Gewölbe aus feuerfesten Steinen eignen sie sich, da deren Haltbarkeit beschränkt ist, für nicht zu hochwertige Brennstoffe und vor allem nicht für solche, die stark schlacken und schmierige Schlacken geben. Als ebenfalls hierhergehörig sei schließlich noch die GARTNER-Feuerung, Düsseldorf, erwähnt, die hauptsächlich bei Industrieöfen Anwendung finden soll (Abb. 163). Sie hat einen muldenförmigen Rost; die Kohle wird durch je einen schrägen Mauerschacht zu beiden Seiten der Feuerung zugeführt. Die Kohle wird dementsprechend in den Zuführungsschächten entgast, während eine teilweise Vergasung auf seitlichen Schrägrosten erfolgt, die sich links und rechts an den Muldenrost anschließen. Es wird sowohl unter als über dem Roste Luft zugeführt, die auf ihrem Weg zur Verwendungsstelle durch seitlich im Mauerwerk vorgesehene Kanäle erwärmt wird.

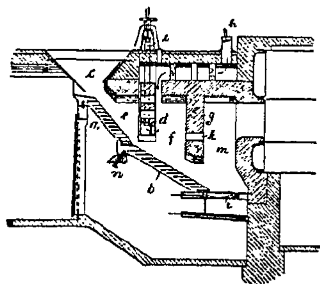


Abb. 162. Feuerung von KEILMANN & VÖLKER, Bernburg.

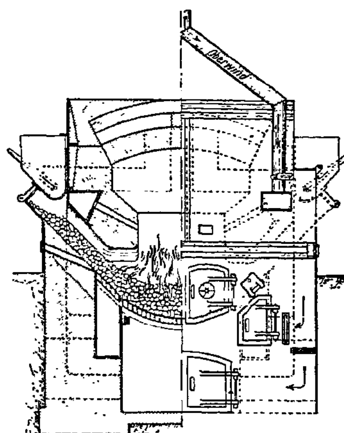


Abb. 163. Feuerung von GARTNER, Düsseldorf.

Mechanisch betätigte Schrägrostfeuerungen. Feuerungen mit schräg gelagertem Rost geben, obwohl bei ihnen der Vorgang der Verbrennung prinzipiell richtig ist, durch Überstürzen des Brennstoffes Anlaß zu Beanstandungen. Einmal dieser Umstand, andererseits das Bestreben, die Rostleistung zu steigern, haben dazu geführt, auch bei Feuerungen mit schräggelagerten Rosten die Beschickung, den gleichmäßigen Vorschub des Brennstoffes und die Entfernung der Verbrennungsrückstände durch selbsttätig wirkende Einrichtungen zu unterstützen. In den letzten Jahren sind eine ganze Anzahl solcher mechanisch wirkenden Schrägrostfeuerungen entstanden. Zur Erhöhung der Rostleistungen erfolgt der Betrieb bei einzelnen von ihnen mit Unterwind (vgl. Preßluftfeuerungen, S. 307). Bei dessen Verwendung ist es dann auch leichter möglich, mit vorgewärmter Verbrennungsluft zu arbeiten. Da diese Feuerungen meist zur Verbrennung von Rohbraunkohle und ähnlich gearteten Brennstoffen dienen, so weisen sie am oberen Ende des Rostes einen Schütttrichter und daran anschließend einen Vortrocken- oder Schwelraum auf. Die meisten dieser Einrichtungen wirken somit als Halbgasfeuerungen. Entweder sind nun die einzelnen Glieder des eigentlichen Rostes selbst beweglich, oder es sind selbsttätig bewegte Schürvorrichtungen vorhanden, die das Nachrutschen des Brennstoffes unterstützen.

Bei dem mechanischen Treppenrost der BABCOCKWERKE, Oberhausen, setzt sich die Rostbahn aus abwechselnd in einem beweglichen und einem feststehenden Rahmen gelagerten Rostkörperreihen

zusammen. Die Betätigung der beweglichen Rahmen erfolgt von einem vor der Feuerung liegenden Geschwindigkeitsgetriebe aus durch Schwinghebel. Der bewegliche Rahmen läuft auf geführten Hebeln, wodurch die erforderliche Kraft für die Bewegung nach Möglichkeit klein ausfällt.

Die Feuerung von PAUL LUDWIG, Magdeburg, verwendet für die Hauptverbrennungszone einen Treppenrost. Je nach seiner Länge sind in bestimmten Abständen und zwischen 2 festliegenden Stufen besondere Nachstoßkörper angeordnet, welche von vorn durch ein Triebwerk, unter Zuhilfenahme von Zug- und Hebelgestängen, selbsttätig hin und her bewegt werden. Die Bewegung der in der Höhe aufeinanderfolgenden Stoßstangen erfolgt abwechselnd, wodurch eine ständige Umschichtung des Brennstoffes und eine erhöhte Rostleistung erreicht werden soll.

Der mechanische Treppenrost von SEYBOTH (ZWICKAUER FAHRZEUGFABRIK VON SCHUHMANN A. G.) setzt sich aus übereinandergelagerten Stufen zusammen, die eine hin und her gehende Bewegung ausführen, wodurch Brennstoff von Stufe zu Stufe nach unten geschoben wird. Dabei ist jedoch der Rost der Länge nach in mehrere aufeinanderfolgende Zonen geteilt, in denen Hubzahl und Hubgröße der beweglichen Rostelemente unabhängig von der Nachbarzone regulierbar ist. Dadurch ist es möglich, die Brenngeschwindigkeit dem Abbrande des Brennstoffes auf den verschiedenen Rostzonen anpassen zu können.

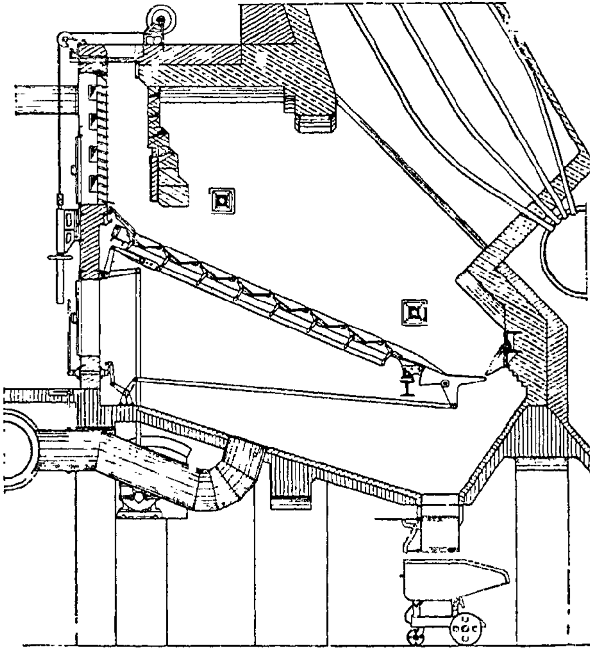


Abb. 164.
Selbsttätige Treppenfeuerung von TOPF & SÖHNE, Erfurt.

Auch bei dem Muldenrost von FRÄNKEL & VIEBAHN, Holzhausen bei Leipzig, wird je nach Bedarf eine Einrichtung zur mechanischen Unterstützung der Brennstoffzuführung getroffen.

Bei der KÜMA-Feuerung von TOPF & SÖHNE, Erfurt, kommt ein aus einzelnen, mit Düsen versehenen Platten bestehender Rost zur Anwendung (Abb. 164). Die Feuerung wird mit Unterwind und vorgewärmter Verbrennungsluft betrieben. Zwecks selbsttätigen Vorschiebens des Brennstoffes auf dem Rost sind die einzelnen, mit Düsen versehenen Rostplatten gelenkig miteinander verbunden, wobei jede zweite Platte mittels einer kurzen Stange an einem gemeinsamen Schwinghebel gelenkig befestigt ist. Durch die ihr selbsttätig erteilte Bewegung führt die so gebaute Rostfläche eine wellenförmige Bewegung aus, wobei die einzelnen Treppenplatten abwechselnd in horizontale und in eine nach unten gerichtete Schräglage kommen. Der Brennstoff wird damit allmählich nach dem unteren Rostende befördert, wo sich die Verbrennungsrückstände ansammeln und entfernt werden können.

Schließlich sei hier noch der MARTIN-Rückschubrost der DÜRRWERKE A. G., Ratingen, erwähnt, bei dem ein neuartiges Verbrennungsverfahren erzielt wird. Der schräg gelagerte Rost besteht aus mehreren Teilrosten, von denen der jeweils höher liegende ein Stück über den darunterliegenden greift. Der auf dem Roste aufliegende Brennstoff führt gewissermaßen eine Bewegung in 2 Schichten aus: Die untere bewegt sich von unten nach oben, die obere Schicht von oben nach unten. Damit soll über den Rost hinweg annähernd die gleiche Brenngeschwindigkeit erreicht werden, was eine Steigerung der spezifischen Rostleistung zur Folge haben soll. Dementsprechend sollen damit Leistungen pro 1 m^2 Rostfläche und Stunde bis 3 Million. *W. E.* erreicht werden.

Größe der Rostfläche. Von einem Brennstoff bestimmter Art und Beschaffenheit kann für die Flächeneinheit des Rostes (1 m^2) in 1 h immer nur ein bestimmter Betrag unter gegebenen Verhältnissen verbrannt werden. Wird dieser Wert mit B_1 bezeichnet, der Heizwert des Brennstoffes mit H_w, so kann somit auf 1 m^2 Rostfläche eine theoretische Wärmemenge erzeugt werden von $B_1 H_w$ *W. E.* Ist der Rost R m^2 groß, so beträgt die auf dem Rost theoretisch insgesamt erzeugte Wärmemenge Q' pro 1 h $Q' = B_1 \cdot H_w \cdot R$.

Dieser theoretische Wert kann praktisch nicht erreicht werden, weil bei der Verbrennung verschiedene, nie ganz vermeidbare Verluste entstehen, u. zw.: 1. durch unverbrannte Teile in den Rückständen; 2. durch unverbrannte Gase und Ruß; 3. durch Leitung und Strahlung nach außen.

Diese Verluste betragen bei einer gut arbeitenden Feuerung im Durchschnitt 10%, so daß demnach 90% der theoretischen Wärmemenge Q' im Feuerraum verfügbar bleiben. Im allgemeinen bezeichnet man das Verhältnis von verfügbarer zur theoretischen Wärmemenge als Wirkungsgrad der Feuerung η_1; dementsprechend erhält man die im Feuerraum praktisch verfügbare Wärmemenge Q als Produkt der theoretischen Wärmemenge und dem Wirkungsgrad zu $Q = Q' \cdot \eta_1 = B_1 \cdot H_w \cdot R \cdot \eta_1$.

Hieraus ergibt sich dann die Größe der Rostfläche, welche für eine bestimmte, praktisch gewünschte Wärmemenge erforderlich ist, zu $R = \frac{Q}{B_1 H_w \cdot \eta_1}$.

Für einen bestimmten Fall gegeben ist außer der Wärmemenge Q der Heizwert des Brennstoffes, während der Wirkungsgrad der Feuerung im Durchschnitt mit 0,9 oder noch etwas niedriger angenommen werden kann. Unbestimmt ist noch die Rostbeanspruchung B_1, auch Brenngeschwindigkeit genannt. Dieser Wert ist abhängig von der Art des Brennstoffes, dann aber auch von der Größe der Zugkraft, welche über dem Rost vorhanden ist. Ungefähre Überschlagswerte für die wichtigeren Brennstoffe gibt beistehende Zusammenstellung. *Durch Erhöhung der Zugkraft über dem Rost läßt sich die Brenngeschwindigkeit (Wert B_1) steigern*; doch ist dies nur bis zu einer bestimmten Grenze möglich, über die hinauszugehen aus verschiedenen Gründen (Entstehung großer Mengen an Flugasche, unvollkommene Verbrennung) nicht ratsam ist. Bei den neuzeitlichen Hochleistungsfeuerungen mit selbsttätigen Beschickungs- und Schüreinrichtungen werden die in der Zahlentafel angegebenen Werte um 50% und mehr *überschritten*. Dementsprechend beträgt für diese die Rostleistung das anderthalbfache und mehr.

Brenngeschwindigkeiten für verschiedene Brennstoffe.

Brennstoffe: Art	Brennstoffe: Zustand	Zugkraft	Brenngeschwindigkeit in Kilogrammen für 1 m^2 Rostfläche und Stunde
Magerkohlen . . .	Stück	11	70
	Grus	15	60
	Staub	25	60
Fettkohlen	Stück	7	100
	Grus	9	120
	Staub	10	110
Gaskohlen	Stück	5	100
	Grus	6	110
	Staub	9	120
Muschelige Braunkohlen	Stück	5	150
	Förderkohle	7	150
	Staub	8	180
Erdige Braunkohle	Stück	5	200
	Förderkohle	6	175
Koks	Stück	9	75
	Grus	11	80
	Kleinkoks	15	90

K o h l e n s t a u b f e u e r u n g e n. Die Versuche, die Kohle in feingemahlenem Zustande, als Staub, zu verwenden, reichen weit zurück. In den Jahren um 1890 ist eine ganze Anzahl sinnreicher Konstruktionen zu diesem Zwecke entstanden ohne, daß sie sich damals dauernd zu behaupten vermochten. In den letzten Jahren hat sich das Interesse wieder mehr den Kohlenstaubfeuerungen zugewendet. Bei Anlagen solcher Feuerungen sind verschiedene Umstände zu berücksichtigen. Wohl ist die Durchbildung dieser Feuerungsart derart, daß damit ein guter Durchschnittswirkungsgrad erreicht wird. Demgegenüber steht jedoch die Verteuerung der Kohle durch das Mahlen, der Kohlenstaub darf, damit eine ordnungsgemäße Verbrennung erfolgt, nicht feucht sein. Der Flugaschenauswurf des Schornsteins kann zu Belästigungen der Nachbarschaft führen und bedingt dann die Anlage teuerer Staubabscheidungsanlagen (s. E l e k t r o f i l t e r, Bd. IV, 388). Nachdem auch die Feuerungen zur Verbrennung der Kohle in ungemahlenem Zustande in den letzten Jahren manche Verbesserungen erfahren haben, wird eine weitere Einführung der Kohlenstaubfeuerung jedenfalls langsamer erfolgen, als manche Kreise erhofft hatten. Hingegen finden Kohlenstaubfeuerungen als Z u s a t z f e u e r u n g e n für Feuerungen von Brennstoffen in stückiger Form zum Ausgleich von vorübergehenden Belastungen einer Anlage (Spitzenleistungen) ausgedehntere Anwendung. Man verzichtet für solche Fälle auf *einen besonders hohen Wirkungsgrad, spart hingegen die Kosten für* Neuanlagen zum Ausgleich derartiger, nur kurze Zeit dauernder Beanspruchungen. Bei Dampfkesseln wird sich die Kohlenstaubfeuerung vorerst nur bei großen Anlagen einführen können. Die Verbrennung erfolgt bei Kohlenstaubfeuerungen in der sog. Brennkammer, einem mit Schamotte ausgekleideten Raum, in den Brennstoff *und Verbrennungsluft eingeführt werden. Der Kohlenstaub soll in der Luft* schwebend verbrennen.

Als Beispiel einer neuzeitlichen Kohlenstaubfeuerung ist in Abb. 165 diejenige der KOHLENSCHEIDUNGS-GESELLSCHAFT, Berlin, dargestellt. Der Kohlenstaub wird in die Verbrennungskammer senkrecht von oben eingeblasen und entzündet sich durch die strahlende Wärme der Kammerwände. Gleichzeitig mit dem Kohlenstaub wird ein geringer Teil der Verbrennungsluft von oben her eingeführt, *die größere Menge hingegen tritt absatzweise verteilt* durch Schlitze in der Stirnwand ein, um die Luftzuführung so zu gestalten, wie sie der Verbrennungsvorgang und die zweckmäßige Verbrennung des Kohlenstaubes voraussetzt. Vor dem Eintritt in die Brennkammer durchläuft die Verbrennungsluft die hohlen Wände des Feuerraumes, diese kühlend und sich erwärmend. Der eigentliche Brenner dieser Feuerung ist nicht mit rundem, sondern mit flachem Mundstück ausgebildet.

Diese Form soll eine bessere Durchmischung des Kohlenstaubes mit der Verbrennungsluft gewährleisten. Oberhalb des Aschensackes *n* ist ein Wasserrohrrost *l* angeordnet, dessen Rohre quer durch die Verbrennungskammer hindurchgehen. Bei größeren Feuerungen werden auch Teile der Wände der Brennkammer mit wassergekühlten Rohren geschützt, die in den Wasserkreislauf des Kessels eingeschaltet sind.

Eine Hauptforderung des guten Arbeitens einer Kohlenstaubfeuerung ist die Herstellung des Brennstaubes, wofür von verschiedenen Firmen geeignete Einrichtungen geliefert werden. Die Aufbereitung umfaßt folgende Vorgänge: das Brechen der Kohle, das Trocknen, das Mahlen und die Windsichtung. Die Zuführung des Kohlenstaubes erfolgt bei kürzeren Entfernungen mechanisch (etwa mittels Schnecken), bei größeren Entfernungen zweckmäßig durch pneumatische Förderung. Für den Bahntransport sind Spezialwagen erforderlich, wie sie verschiedene Gruben

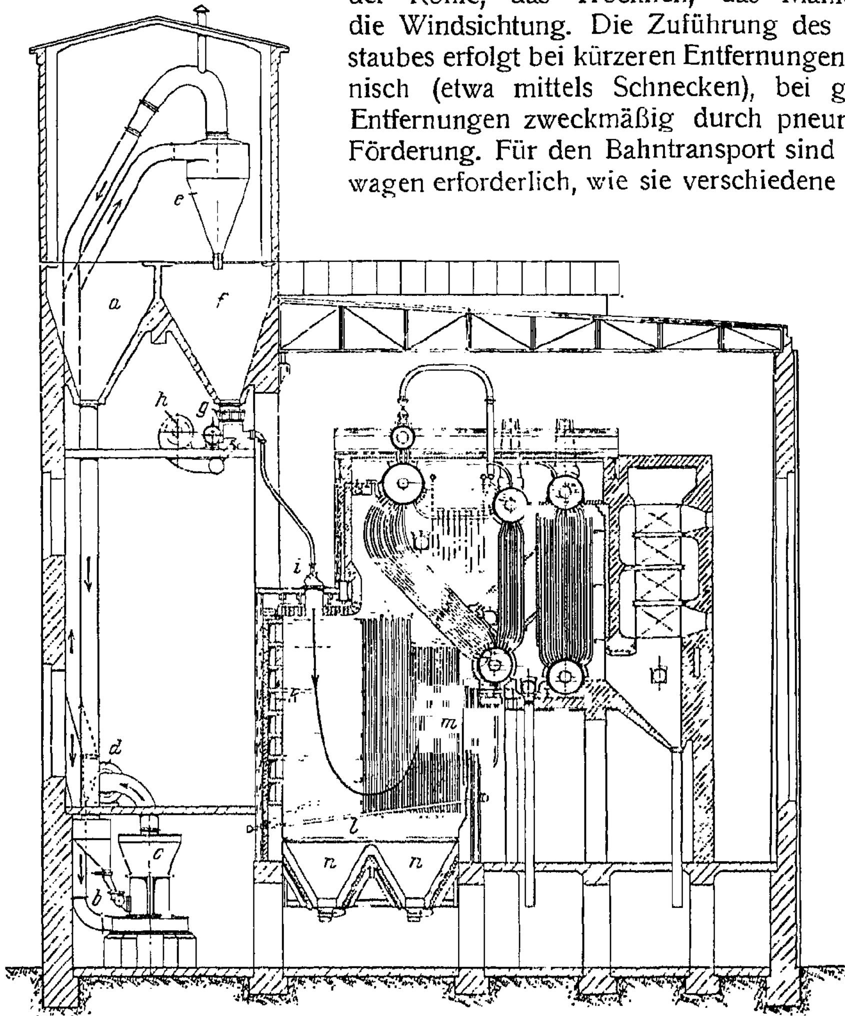


Abb. 165. Schnitt durch eine Kesselanlage mit LOPULCO-Staubfeuerung und Mahlanlage der KOHLENSCHEIDUNGS-GESELLSCHAFT, Berlin.
a Rohkohlenbunker; *b* Zuteilvorrichtung; *c* Mühle; *d* Mühlenventilator; *e* Staubabscheider; *f* Staubkohlenbunker; *g* Zubringer; *h* Brennerventilator; *i* Brenner; *k* Eintrittsöffnungen für Sekundärluft; *l* Wasserrohrrost; *m* Kühlrohre; *n* Aschenbunker.

bei Lieferung von fertig zubereitetem Kohlenstaub zur Verfügung stellen. Bei gashaltigeren Kohlenarten ist besonderes Augenmerk auf die Verhütung der Selbstentzündung zu legen. Bei richtiger Behandlung des Brennstoffes (den betreffenden Bunker unter Kohlensäure setzen!) sind Gefahren zu vermeiden.

Kohlenstaubzusatzfeuerungen werden in Verbindung mit Rostfeuerungen angewendet, um ohne Veränderung der Rostfeuerung oder des Feuerraumes eine, meist nur zeitweilige, Erhöhung der Wärmeleistung zu erzielen.

Feuerungen für flüssige Brennstoffe.

Gegenüber festen haben flüssige Brennstoffe große Bedeutung für Schiffskessel u. s. w., geringere dagegen für industrielle Feuerungen, wenn sie sich auch für einzelne Zwecke (industrielle Öfen) mehr einzuführen beginnen. Als Brennstoffe hierfür kommen hauptsächlich Teeröle und die aus dem Rohteer gewonnenen Produkte sowie die Destillationsrückstände des Erdöls in Betracht. Besondere Vorzüge von Ölfeuerungen sind: Vollkommene Verbrennung, Fortfall von Rückständen aus der Verbrennung, daher bequemer Betrieb, leichte Bedienung und anderes. Für die meisten Industriezwecke stellt sich die Verfeuerung von flüssigen Brennstoffen z. Z. zu teuer.

Der flüssige Brennstoff wird, ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Kohlenstaubfeuerungen, dem Verbrennungsraum fein zerstäubt zugeführt und verbrennt hier, wobei die Verbrennungsluft entweder gesondert oder gleichzeitig mit dem

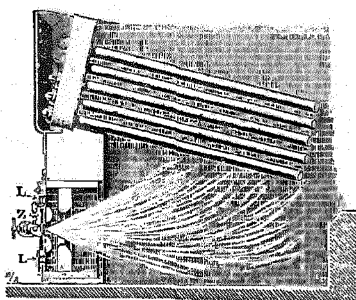


Abb. 166.
Wasserrohrkessel mit Zentrifugalzerstäuber und Ringschieber von GEBR. KÖRTING, Hannover.

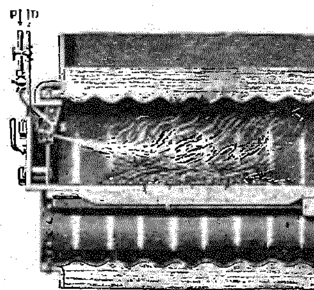


Abb. 167.
Dampfstrahlzerstäuber von GEBR. KÖRTING, Hannover, an einem Cornwallkessel.

Brennstoff eintritt. In Deutschland hat besonders GEBR. KÖRTING A. G., Hannover, den Bau von Ölfeuerungen schon früh aufgenommen. Nach der Art der Zuführung des Brennstoffes und der Verbrennungsluft lassen sich die neuzeitlichen Ölfeuerungen unterscheiden in:

1. Ölfeuerung mit Zentrifugal- (Druck-) Zerstäubung. Das Öl wird dabei von dem durch eine Pumpe unter einen Druck von 6—12 *Atm.* gesetzten Öl selbst zerstäubt Je nach seiner Beschaffenheit wird es auf 80—150° erwärmt und durch die Zentrifugaldüsen nebelartig zerstäubt in den Feuerraum geworfen (Abb. 166).

2. Feuerungen mit Dampfstrahl- oder Druckluft-Zentrifugalzerstäubung. Auch dabei wird der Brennstoff dem Verbrennungsraum in gleicher Weise zugeführt. Gleichzeitig wird um den aus der Düse herausgeschleuderten Brennstoffkegel ein Dampf- und Druckluftschleier herumgelegt, der auch bei niedrigerem Pumpendruck und geringerer Belastung der Düse das zerstäubte Öl so zusammenhalten soll, daß gute Flammenbildung gesichert ist.

3. Feuerungen mit Dampfstrahlzerstäubung (Abb. 167). Hierbei wird die Arbeit der Zerstäubung durch die Energie des austretenden Dampfes geleistet, der das aus einem ringförmigen Raum angesaugte Öl mitreißt und zerstäubt. Öl und Dampf mischen sich schon vor dem Austritt aus dem Zerstäuber. Der Betrieb mit Dampfstrahlzerstäuber bildet insofern einen Wärmeverlust, als der Wasserdampf eine Erniedrigung der Verbrennungstemperatur herbeiführt und die Feuerung mit einer Temperatur gleich derjenigen der Verbrennungsgase verläßt, somit einen entsprechenden Wärmebetrag bindet. Derartige Feuerungen sind besonders für kleine Dampfkessel empfehlenswert; für Industrieöfen kommen sie kaum in Frage.

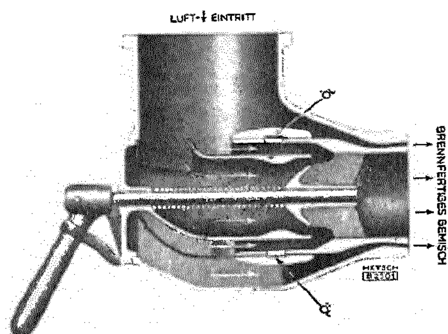


Abb. 168. Brenner von HETSCH, Mannheim, für flüssige und gasförmige Brennstoffe.

4. Feuerungen mit Luftzerstäubung. Die Zerstäubung des Öles erfolgt hierbei durch Luft von hoher oder niedriger Spannung. Im ersten Falle werden Pressungen bis zu mehreren Atmosphären, im anderen Falle von 200—400 *mm* Wassersäule angewendet. Beide Arten haben gewisse Vor- und Nachteile. Die zweite Art, die außer von der schon genannten Firma KÖRTING von verschiedenen Firmen geliefert wird, wird heute bevorzugt. Das Öl läuft dabei dem Brenner (Düse) unter einem natürlichen Druck von 2—3 *m* zu. In Abb. 168 ist eine Brennerdüse von HETSCH, Mannheim, dargestellt. Verbrennungsluft und Brennstoff werden gleichzeitig durch Kanäle in der Düse eingeführt, hier gemischt und treten an der Mündung der Düse durcheinandergemischt in den Verbrennungsraum. Die Regelung der Feuerung erfolgt durch ein Steuerorgan, das Brennstoff und Luft im richtigen Verhältnis zumischen soll.

Feuerungen für gasförmige Brennstoffe.

Für diese Art Feuerung kommt Erdgas (Bd. IV, 481) sowie Generatorgas in Betracht; über seine Herstellung s. d. unter Kraftgas. Die Anwendung von Leuchtgas beschränkt sich infolge des z. Z. noch höheren Preises auf bestimmte Anwendungszwecke.

Gasfeuerungen dienen zur Verbrennung der natürlich vorkommenden oder der in Generatoren erzeugten brennbaren Gasmischungen und finden vorzugsweise Anwendung bei Tiegel- und Herdschmelzöfen, Schweiß- und Puddelöfen, Glüh- und Temperöfen, Glasschmelzöfen, Einbrennöfen u. s. w. Die Verbrennung findet in einem Raum statt, in den das Brenngas und die Luft gleichzeitig eingeführt und gemischt werden. Gebräuchlich ist die Einführung von Gas und Luft durch Öffnungen im Boden des Verbrennungsraumes, insbesondere wenn der Generator unmittelbar unter der Feuerung liegt. Bei Feuerungen mit besonderem Generator werden vielfach Gas und Luft seitlich eingeführt, wobei die beiden Kanäle neben- oder übereinander einmünden oder sich kurz vor dem Eintritt in den Feuerraum vereinigen. In neuerer Zeit verwendet man vorzugsweise Gasfeuerungen mit besonderen Brennerdüsen, in denen Gas und Luft schon vor dem Eintritt in den Verbrennungsraum miteinander gemischt werden. In Abb. 169 ist eine Gasfeuerung der WESTFÄLISCHEN MASCHINENBAU-INDUSTRIE GUSTAV MOLL & CO., Neubeckum, dargestellt.

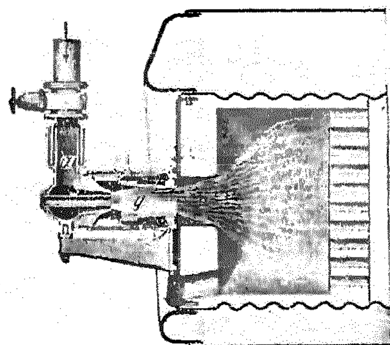


Abb. 169. Gasfeuerung von GUSTAV MOLL & CO., Neubeckum.

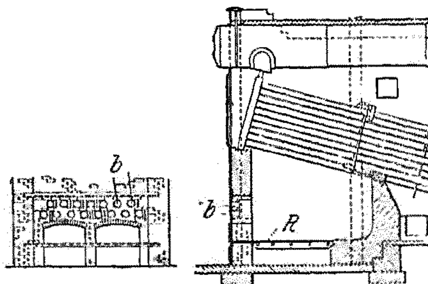


Abb. 170. Gasfeuerung mit Rost zur gleichzeitigen Verbrennung von Brenngas und festem Brennstoff.

Das Gas wird durch Rohr *a* zugeführt und in der Mischdüse *g* mit der Verbrennungsluft gemischt. Die ganze Drüseneinrichtung kann ausgeschwenkt werden, damit es möglich ist, das aus der Düse tretende Gas außerhalb der Feuerstelle zu entzünden und ohne Zündflamme den Betrieb aufnehmen zu können (vgl. Düsen, Bd. IV, 91). Abgesehen von solchen, den Betrieb und die Inbetriebsetzung erleichternden Sondereinrichtungen sind die heute gebräuchlichen Gasfeuerungen dem Wesen nach ähnlich konstruiert. In manchen Betrieben handelt es sich darum, in einer Feuerung neben festen Brennstoften von einem Fabrikationsvorgange herrührende brennbare Gasmischungen zu verbrennen. Die Feuerung wird dann gleichzeitig mit einem Rost *R* ausgestattet, während das Brenngas über dem Rost eingeleitet wird (Abb. 170). Es sind an dieser Feuerung insgesamt 15 Brenner *b* für Naturgas vorgesehen.

Flammenlose Gasfeuerung. Bei den vorher angeführten Gasfeuerungen geht die Verbrennung des Gas-Luft-Gemisches in einem Verbrennungsraum vor sich, in welchem sich die bei der Verbrennung entstehende Flamme frei entfalten kann. Wird nun das Gas-Luft-Gemisch durch eine stückige (poröse) feuerfeste Masse, die eine entsprechend hohe Temperatur hat, geleitet, so erfolgt die Verbrennung des Gases innerhalb dieser porösen Masse ohne sichtbare Flammenbildung. Der Hauptvorzug dieses Verfahrens ist, daß die Zumischung der Luft fast in theoretischem Verhältnis, die Verbrennung also ohne nennenswerten Luftüberschuß erfolgen kann. Es können dadurch hohe Verbrennungstemperaturen und infolge der geringen Verbrennungsgasmengen geringe Wärmeverluste erreicht werden. Das Prinzip dieser Feuerung veranschaulicht Abb. 171. Das Gas-Luft-Gemisch muß dabei unter gewissem Überdruck durch eine dünne Wand aus feuerfestem Material hindurchtreten. Die Inbetriebsetzung erfolgt, indem man zunächst nur Gas zuführt, das an der Rückseite der Wand entzündet wird; dann führt man allmählich auch Luft zu, die Flamme verkürzt sich, bis bei der Zumischung einer Luftmenge, die wenig größer ist als die theoretische, die Verbrennung innerhalb der Wand erfolgt. In Abb. 172 ist die Beheizung eines Muffelofens mit Gas unter flammenloser Verbrennung angegeben. Die Muffel ist dabei rings von kleinstückigem feuerfesten Material umgeben, durch welches das Gas-Luft-Gemisch hindurchgeführt wird. Bei den neuzeitlichen Feuerungen dieser Art wird das Gas-Luft-Gemisch nicht mehr durch die Masse gepreßt, sondern durch oberhalb derselben angeordnete Düsen mit großer Geschwindigkeit auf die Schicht aufgeblasen. In Amerika haben diese Feuerungen für bestimmte Zwecke einige Verbreitung gefunden; in Deutschland vermochten sie sich bisher nicht einzuführen, trotzdem diesem Feuerungsverfahren für bestimmte Zwecke gewisse Vorzüge nicht abzusprechen sind.



Abb. 171. Prinzip der flammenlosen Verbrennung.

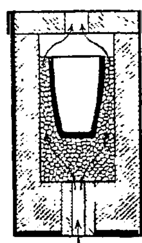


Abb. 172. Beheizung eines Muffelofens mit flammenloser Feuerung.

Verschiedenes.

Rauchfreie Verbrennung. Die Entstehung von Rauch ist gebunden an das Vorhandensein oder die Bildung von Kohlenwasserstoffgasen. Demzufolge kann Rauch nur entstehen aus Brennstoffen, die an sich schon Kohlenwasserstoffe enthalten (flüssige Brennstoffe und Gasmischungen) oder die bei der Erwärmung solche Gase entwickeln (Gaskohlen, Fettkohlen u. s. w.). Der Rauch ist seinem Wesen nach nichts anderes als eine Mischung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit festen Kohlenstoffteilen in Form von Ruß. Damit ist auch erkennbar, daß bei der Bildung von Rauch auch die Entstehung von brennbaren Gasen nebenher geht. Rauch entsteht: 1. wenn die im Brennstoff enthaltenen oder daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe bei Vorhandensein einer genügenden Menge an Verbrennungsluft die erforderliche Entzündungstemperatur nicht finden; 2. wenn für die Gase bei Vorhandensein der Entzündungstemperatur die nötige Verbrennungsluft nicht vorhanden ist.

Die völlige Rauchlosigkeit eines Schornsteins ist nicht ohne weiteres ein Beweis für die beste Wirtschaftlichkeit; denn die Rauchlosigkeit kann auch durch Zuführung einer zu reichlichen Luftmenge entstanden sein, so daß ein beträchtlicher Luftüberschuß vorhanden ist. Bei Feuerungen mit Handbeschickung und Verbrennung gasreicherer Kohlenarten wird die wirtschaftlichste Verbrennung im allgemeinen bei schwacher Rauchentwicklung erreicht. An sich kann Rauch bei Verfeuerung gasförmiger, flüssiger und fester Brennstoffe entstehen. Da jedoch die beiden oben für rauchfreie Verbrennung angegebenen Bedingungen für die ersten beiden Brennstoffe leicht erfüllbar sind, die Anwendung dieser Brennstoffe auch beschränkt ist, so beziehen sich die meisten Einrichtungen zur Herbeiführung einer rauchfreien Verbrennung auf feste Brennstoffe. Die hauptsächlichsten dieser Mittel sind:

1. Verwendung gasarmer Brennstoffe. Solche Brennstoffe sind: Magerkohle (Anthrazit), Eßkohle, Koks. Für die meisten industriellen Betriebe kommen diese Brennstoffe nicht in Frage, da sich bei ihrer Verwendung der Betrieb zu teuer stellen würde. In solchen Fällen, wo Feinkohlen von mageren Kohlenarten zu billigem Preise zur Verfügung sind, kann eine Mischung mit Fett-Feinkohlen ebenfalls einen befriedigend rauchschwachen Betrieb ergeben. Auch bei Kohlenstaubfeuerungen kann man einen rauchschwachen Betrieb, wegen der ununterbrochenen Zuführung des Brennstoffs, erreichen. Eine allgemeine Einführung dieser Feuerung dürfte indessen aus anderen Gründen vorläufig nicht in Frage kommen (vgl. Kohlenstaubfeuerungen, S. 313).

2. Richtige Bedienung des Feuers. Bei Handbeschickung und gasreicheren Brennstoffen kann durch richtige Bedienung des Feuers eine rauchschwache Verbrennung erzielt werden. Die dabei einzuhaltenden Beschickungsarten sind oben schon angegeben. Bedingung dafür ist eine nicht zu hohe Beanspruchung des Rostes.

3. Zuführung von Verbrennungsluft an den richtigen Stellen. Vielfach, insbesondere bei Handbeschickung nach dem Aufwerfen frischen Brennstoffs, kann nicht genügend Verbrennungsluft durch den Rost treten, weshalb man diesem Luftmangel durch Zuführung von Luft über dem Feuer (von Oberluft) abzuhelfen sucht. Diese Luftmenge ist für jede Brennstoffart und für jede aufgeworfene Brennstoffmenge verschieden groß, so daß zu gewissen Zeiten ein Luftüberschuß eintreten kann. Wenn sonach durch derartige Einrichtungen eine Besserung hinsichtlich der Vermeidung von Rauch erreicht wird, kann dieser Vorteil durch Luftüberschuß zu anderen Zeiten aufgehoben werden. Zweck hat die Oberluftzuführung nur dann, wenn die Gase nach der Beimischung von Luft die Entzündungstemperatur haben. Man ordnet daher im Rauchgaswege wärmeaufspeichernde Körper (Wärmespeicher) an.

4. Selbsttätige bzw. ununterbrochene Beschickung. Bei dieser gelangt entweder der frische Brennstoff immer nur in kleinen Mengen auf den Rost, oder er wird der eigentlichen Verbrennungszone nur allmählich genähert. Die plötzliche Entstehung größerer Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe wird dadurch vermieden, ebenso die plötzliche Abkühlung des Feuerraumes. Daher ergeben solche Einrichtungen fast durchweg einen rauchschwachen Betrieb. Bedingung für einen guten Gang der Feuerungen ist jedoch ziemlich gleichbleibender Betrieb mit geringen Schwankungen und Verwendung von Brennstoffen möglichst gleichmäßiger Stückgröße, obwohl es die neuzeitlichen Feuerungen dieser Art ermöglichen, die meisten Brennstoffsorten zu verwenden. Das gleiche gilt auch hinsichtlich des Schrägrostes. Auch die Schütt- und Füllfeuerungen sind hierher zu rechnen, bei denen vor der Verbrennung eine Entgasung des Brennstoffs eintritt.

5. Filtrierung der Verbrennungsgase. Um die in den Gasen vorhandenen Rußteile auszuscheiden, ist vorgeschlagen worden, die Gase durch mit Wasser berieselte Koks- und Kalksteinfilter zu leiten oder durch Sprühregen auszuscheiden. Wohl wird dadurch eine Reinigung der Gase bewirkt, doch entstehen dadurch nicht unbeträchtliche Widerstände für die Gase, deren Überwindung mit Kraftverlust

verbunden ist. Wirtschaftlich kann dieses Verfahren nicht genannt werden, da man dabei keine Gewähr hat, daß die Verbrennung ohne Bildung von Ruß und brennbaren Gasen erfolgt, wenn auch der Schornstein an sich rauchfrei ist. Vgl. ferner Dissipatoren, Bd. **III**, 703.

Zugkraft. Zur Erreichung einer gesicherten Verbrennung ist es erforderlich, die im Feuerraum entstehenden Verbrennungsgase ständig abzuführen. Hierzu dient die Zugkraft, die im allgemeinen durch den Schornstein auf „natürlichem" Wege erzeugt wird, die jedoch auch auf „mechanische" Art erzielt werden kann. Die durch einen Schornstein ausgeübte Zugkraft ist abhängig von der Temperatur der Gase im Innern des Schornsteins und von der Temperatur der den Schornstein umgebenden Luft. Außerdem übt auch der Wind eine saugende Wirkung auf den Schornsteinkopf aus; dieser Einfluß hängt also vom Wetter ab und kann allgemein nicht berücksichtigt werden.

Bezeichnet allgemein: z die Zugkraft am Fuß des Schornsteins in Millimetern Wassersäule, h die Schornsteinhöhe in Metern, t_L die Temperatur der Luft in Graden, t_G die Temperatur der Gase in Graden, so ist die Schornsteinzugkraft $z = 273 \cdot h \left(\frac{1{,}293}{273 + t_L} - \frac{1{,}35}{273 + t_G}\right)$.

Für mittlere Verhältnisse mit $t_G = 270^0$ und $t_L = 15^0$ wird $z = 0{,}54\ h$.

Will man am Fuße des Schornsteins eine bestimmte Zugkraft zur Verfügung haben, so kann darnach die Schornsteinhöhe berechnet werden zu $h = \frac{z}{273\left(\frac{1{,}293}{273 + t_L} - \frac{1{,}35}{273 + t_G}\right)}$ oder für mittlere Verhältnisse $h = 1{,}85 \cdot z$.

Der Durchmesser des Schornsteins ist mit Rücksicht auf die abzuführende Gasmenge zu bestimmen bzw. unter Zugrundelegung einer bestimmten Gasgeschwindigkeit. Bezeichnet v die sekundliche Gasgeschwindigkeit, G_v das sekundliche Gasvolumen (auf 0^0 bezogen), welches durch den Schornstein abzuführen ist, so kann die Gasgeschwindigkeit angenommen werden zu $v = 2{,}8 + 0{,}7 \cdot \sqrt{\frac{G_v(273 + t_G)}{273}}$.

Das Gasvolumen G_v kann hierbei nach den weiter unten gegebenen Gleichungen bestimmt werden. Für feste Brennstoffe kann es im Mittel gesetzt werden: $G_v = \frac{0{,}002 \cdot B \cdot H_w}{3600}$, wenn bedeutet: B die stündlich auf dem Rost verbrannte Brennstoffmenge, H_w den Heizwert des Brennstoffs in *WE*. Der Querschnitt q des Schornsteins in Quadratmetern ergibt sich daraus zu $q = \frac{G_v(273 + t_G)}{v \cdot 273}$, woraus sich der Durchmesser bei runden oder die Seite bei quadratischen Schornsteinen (letztere kommen nur für kleinere Leistungen in Betracht) ergibt. Die Höhe h des Schornsteins wird am besten, falls nicht andere Gründe mitsprechen, mit Rücksicht auf die gewünschte Zugkraft berechnet (vgl. oben). Schätzungsweise kann die Schornsteinhöhe gleichdem 25–30fachen Betrage des Schornsteindurchmessers genommen werden.

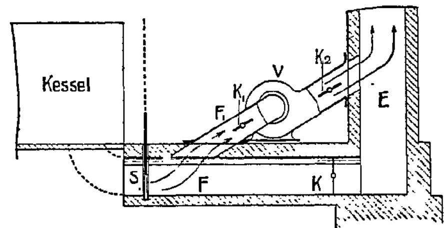


Abb. 173. Unmittelbarer (direkter) Saugzug.

Statt allein durch den Schornstein kann die Zugkraft auch unter Zuhilfenahme besonderer, mechanisch betätigter Einrichtungen (Gebläse) erzeugt werden, unter nur beschränkter Mitwirkung des Schornsteins. Man spricht dann von mechanischem oder künstlichem Zuge. Nach der Anordnung der Gebläse in bezug auf die Feuerung unterscheidet man: Unmittelbaren (direkten) Saugzug, mittelbaren (indirekten) Saugzug und Druckzug.

Bei dem unmittelbaren (direkten) Saugzug werden die gesamten Verbrennungsgase von der Feuerstelle hinter dem Rauchschieber abgesaugt und nach dem Schornstein gedrückt (Abb. 173).

Zur Absaugung dient ein Schleudergebläse V, das meist über dem Fuchs F angeordnet ist. Die Zuführung der Gase nach dem Ventilator V erfolgt durch den Umführungskanal F_1. Durch Klappen K, K_1, K_2 können die gewünschten Gaswege – entweder nach dem Schornstein direkt oder nach dem Gebläse V – eingestellt werden. Nachteilig bei dieser Anordnung ist, daß die heißen und nicht selten mit Säuredämpfen untermischten Gase mit den Ventilatorinnenteilen in Berührung kommen. Eine Ventilatorzuganlage neuerer Ausführung der Gesellschaft für Ventilatorzug, Charlottenburg, zeigt Abb. 174 (Kraftwerk Klingenberg bei Berlin). Der Antrieb erfolgt durch seitlich angebrachte, direkt gekuppelte Elektromotoren.

Bei dem indirekten Saugzug wird der zur Erzeugung der Zugkraft dienende Ventilator vollkommen außerhalb des Rauchgasweges angeordnet (Abb. 175). Von dem Schleudergebläse (Ventilator) V aus wird ein Luftstrahl durch eine Düse F_2 in den meist verkürzten Schornstein E eingeblasen, wodurch eine Zugverstärkung im Fuchs F eintritt.

Für gewisse Fälle kann die Zugverstärkung auch durch ein am Fuße des Schornsteins eingebautes Dampfstrahlgebläse erfolgen. Diese Anordnung wird heute nur noch als gelegentliche Zugverstärkung für kürzere Betriebsperioden verwendet, da der Dampfverbrauch im Verhältnis zur erzielten Leistung verhältnismäßig groß ist.

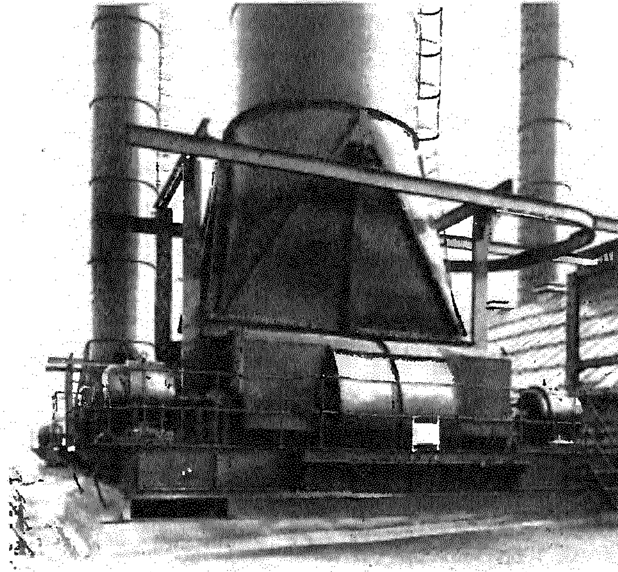


Abb. 174. Ventilatorzuganlage der Gesellschaft für Ventilatorzug, Charlottenburg.

Bei den Druckzuganlagen (Abb. 176) werden die Abgase nicht abgesaugt, sondern die Verbrennungsluft wird in den nach außen hin abgesperrten Aschenraum A unter einem bestimmten Überdruck mittels eines Luftgebläses V gedrückt. Dem Wesen nach ist also die Wirkungsweise ähnlich wie bei einer Unterwindfeuerung (Preßluftfeuerung). Bei dieser kommen jedoch engspaltige Roste zur Verwendung, was bei den Druckzuganlagen nicht notwendigerweise der Fall zu sein braucht.

Die Regelung der Zugkraft. Zur Einstellung der Beanspruchung einer Feuerung wird die Größe der Zugkraft verändert. Hierzu dient bei natürlichem Schornsteinzug ein in dem Fuchs jeder Feuerung vorgesehener Rauchschieber, der von Hand verstellt wird. Die Einstellung kann auch selbsttätig erfolgen, etwa beeinflußt von dem Dampfdruck des zugehörigen Kessels. Bei Vorhandensein einer

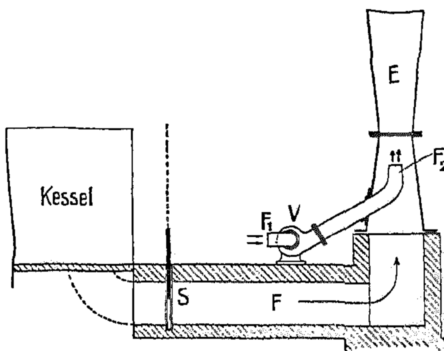


Abb. 175. Mittelbarer (indirekter) Saugzug.

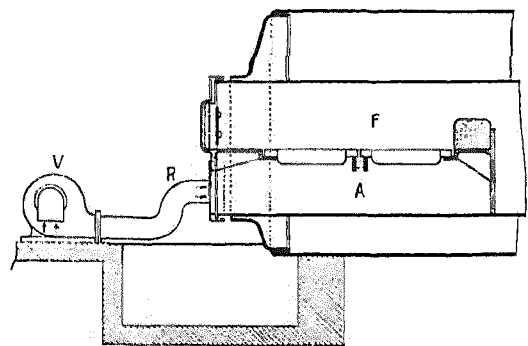


Abb. 176. Druckzuganlage.

größeren Anzahl von Feuerstellen kann für sämtliche Feuerungen ein Generalschieber angeordnet werden, der von dem Dampfdruck der Gesamtanlage beeinflußt, oder auch von einer Zentralstelle aus gesteuert werden kann. Bei Ventilatorzug kann die Regelung der Zugkraft durch Veränderung der Tourenzahl des Ventilators entweder selbsttätig oder ebenfalls von Hand erfolgen. Bei den Feuerungen mit ausgeglichenem Zuge wird die Zugkraft selbsttätig so geregelt, daß im Feuerraum weder Über- noch Unterdruck vorhanden ist.

Vorgänge bei Entstehung von Wärme durch Verbrennung. Unter Verbrennung versteht man die Verbindung der brennbaren Bestandteile des Brennstoffs — gleichviel ob er fest, flüssig oder gasförmig ist — mit dem Sauerstoff der Verbrennungsluft. In den festen Brennstoffen sind als brennbare Stoffe enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, welch letzterer mehr unerwünscht als erwünscht ist. Unbrennbare Stoffe sind der im Brennstoff selbst enthaltene Sauerstoff, Stickstoff, die Feuchtigkeit (Wasser) und die Asche. Durch die Verbrennung entstehen die Verbrennungsgase, die, abgesehen von der durch Strahlung abgegebenen Wärmemenge auch der Wärmeträger sind. An sich wäre es zur Fortführung der Verbrennung genügend, dem Brennstoff reinen Sauerstoff zuzuführen. Solcher steht uns von Natur nicht zur Verfügung, sondern nur in inniger Mischung mit Stickstoff in der umgebenden Luft, u. zw. enthält die Luft dem Volumen nach 21% Sauerstoff und 79% Stickstoff. Führt man daher einem Brennstoff Sauerstoff zu, so ist man genötigt, gleichzeitig 79 *Vol.*-% Stickstoff mit zuzuführen. Ist diesem Gemisch durch Verbrennung von Brennstoff ein Teil des Sauerstoffs entzogen, so wird auch dessen Berührung mit den brennbaren Bestandteilen des Brennstoffs immer schwieriger. Es ist daher erforderlich, stets eine etwas größere Menge an Verbrennungsluft zuzuführen, als der Brennstoff zur vollkommenen Verbrennung an sich bedarf. Andernfalls wird die Verbrennung unvollkommen, d. h. es bleiben brennbare Stoffe sowohl in den Rückständen als in den Verbrennungsgasen zurück. Aus dem Brennstoff wird dann ein geringerer Wärmebetrag gewonnen, als er theoretisch enthält.

Das hauptsächlichste brennbare Element fester Brennstoffe, Kohlenstoff, verbindet sich bei vollkommener Verbrennung mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlendioxyd, CO_2. Dieses Gas nimmt den gleichen Raum ein wie der zu seiner Bildung erforderlich gewesene Sauerstoff. Würde Kohlenstoff allein verbrannt, so müßten, wenn genau so viel Sauerstoff zugeführt wird, wie zur Verbrennung erforderlich war, auch 21% CO_2 in den Verbrennungsgasen vorhanden sein. Ist dieser Betrag kleiner, so ist im Verhältnis zum verbrannten Brennstoff eine zu große Luftmenge zugeführt worden, und am Ende der Feuerung wird dem Verwendungszweck eine größere Wärmemenge entführt, als nötig wäre. Andererseits darf aber auch, worauf schon oben hingewiesen war, der Luftzutritt zum Brennstoff nicht zu sehr beschränkt werden, da dann unverbrannte Teile vorhanden sind und insbesondere Kohlenoxyd entstehen kann, das selbst noch brennbar ist. Ähnlich verhält es sich mit dem zweiten brennbaren Element der Brennstoffe, dem Wasserstoff. Dieser verbindet sich bei vollkommener Verbrennung mit Sauerstoff zu Wasserdampf, der bei Temperaturen unter 100° zu Wasser kondensiert. Wird bei Vorhandensein von Wasserstoff im Brennstoff der Luftzutritt zu sehr beschränkt, dann verbindet sich der Wasserstoff nicht allein mit Sauerstoff, sondern entweicht entweder unverbrannt als gasförmiger Wasserstoff, oder er bildet mit einem Teil des Kohlenstoffs gasförmige Verbindungen, Kohlenwasserstoffgase, die noch brennbar sind. Entweichen sie unverbrannt, so entstehen ebenfalls Wärmeverluste.

Aus dem Gesagten folgt die wichtige Forderung, die Zuführung der Verbrennungsluft so einzustellen, daß weder zu viel, noch zu wenig Luft zutritt. Sonst entstehen in beiden Fällen Wärmeverluste: in jenem durch die mit den Verbrennungsgasen entführte freie Wärme in der zu viel zugeführten Luft, in diesem durch die in den Gasen oder der Asche enthaltenen brennbaren Stoffe. Der Bedienung der Feuerung liegt es ob, beide Bedingungen in Einklang zu bringen.

Verbrennungsluft- und Gasvolumen. Allgemein besteht ein fester Brennstoff aus C Teilen Kohlenstoff, H Wasserstoff, O Sauerstoff, S Schwefel, W hygroskopischem Wasser für 1 *kg*. Für 1 *kg* eines derartig zusammengesetzten Brennstoffes ist eine Sauerstoffmenge erforderlich von $O_e = 2{,}667 \cdot C + 8\,H - O + S$ (in *kg*).

Das benötigte Sauerstoffvolumen ergibt sich daraus durch Division durch das *spez. Gew.* von Sauerstoff (1,4293), somit zu $\frac{O_e}{1{,}4293} = 0{,}7 \cdot O_e$ (m^3). Da in der atmosphärischen Luft, wie sie in

die Verbrennung eintritt, nur 21 *Vol.-%* an Sauerstoff sich befinden, so ist somit die erforderliche Verbrennungsluftmenge $L_e = 0{,}7 \cdot O_e \cdot \frac{100}{21} = 3{,}33 \cdot O_e$ (m^3). Dies ist die theoretisch erforderliche Luftmenge; die tatsächlich zugeführte Luftmenge ist stets größer, u. zw. bezeichnet man das Verhältnis von zugeführter zur theoretisch notwendigen Luftmenge allgemein mit φ und gibt ihm die Bezeichnung: Luftüberschußzahl. Man kann sie mit Hilfe des Kohlendioxydgehalts k der Verbrennungsgase bestimmen. Da Kohlendioxyd das gleiche Volumen einnimmt wie der Sauerstoff, so müßte auch der Kohlendioxydgehalt 21% betragen, wenn nur die theoretische Luftmenge zugeführt wird. Werden nun z. B. in den Gasen nur 10,5% CO_2 festgestellt, so wird die doppelte, bei 7% die 3fache Luftmenge u. s. w. zugeführt, als theoretisch erforderlich ist. Bei den in der Praxis zur Verfügung stehenden Brennstoffen ändern sich diese Verhältnisse etwas durch den in den Brennstoffen vorhandenen Wasserstoff, der ebenfalls einer bestimmten Sauerstoffmenge zur Verbrennung bedarf. Für solche Brennstoffe ist der höchste erreichbare Kohlendioxydgehalt kleiner als 21% und beträgt z. B. für Steinkohle 18,9, für Braunkohle 18,1, für Koks 20,4. Diese Zahlen stellen den Maximalgehalt an Kohlendioxyd (k_{max}) für den betreffenden Brennstoff dar. Man erhält nun die Luftüberschußzahl φ mit ziemlicher Annäherung, wenn man diesen Maximalkohlendioxydgehalt durch den in den Gasen tatsächlich festgestellten CO_2-Gehalt dividiert. Es ist also angenähert $\varphi = \frac{k_{max}}{k}$.

Ist die Analyse des Brennstoffes bekannt, so erhält man die Luftüberschußzahl genauer aus

$$\varphi = \frac{1{,}865 \cdot C\left(\frac{100}{k} - 1\right) + 0{,}7 \cdot O_e}{3{,}33\, O_e}.$$

In gleicher Weise wie das Luftvolumen ergibt sich auch das Verbrennungsvolumen G_v für 1 *kg* Brennstoff mit Hilfe des Kohlendioxydgehalts der Verbrennungsgase zu $G_v = \frac{1{,}865 \cdot C}{k} \cdot 100$, wobei k in Prozenten zu setzen ist. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Größe des Kohlenstoffgehalts C des Brennstoffes bekannt ist. Ist dies nicht der Fall, dann kann das Gasvolumen mit großer Annäherung aus dem Brennstoffheizwert H_w bestimmt werden zu

$$G_v = 0{,}0011 \cdot H_w \cdot \varphi = 0{,}0011 \cdot Hw \cdot \frac{k_{max}}{k}.$$

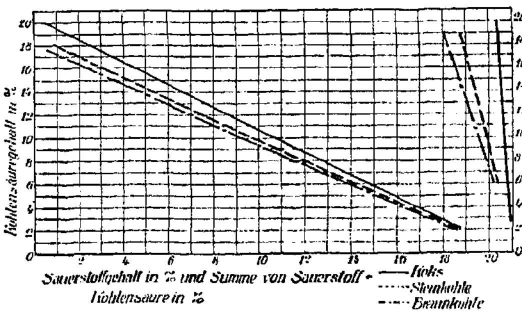


Abb. 177. Zusammenhang zwischen Kohlendioxyd- und Sauerstoffgehalt und der Summe beider bei vollkommener Verbrennung.

Für feste Brennstoffe kann aus der Höhe des Kohlendioxydgehalts und dem Wert des unverbrauchten (freien) Sauerstoffgehalts in den Gasen auch auf die Vollkommenheit der Verbrennung geschlossen werden. Bei einem bestimmten Luftüberschuß bzw. einem bestimmten Kohlendioxydgehalt ergibt sich nämlich bei vollkommener Verbrennung ein bestimmter Wert. Wird dieser Wert kleiner, so ist die Verbrennung nicht mehr vollkommen, sondern es befinden sich noch brennbare Gase in den Verbrennungsgasen. In nachfolgender Zusammenstellung sind die Hauptwerte für die hauptsächlich in Frage kommenden Brennstoffe angegeben und in Abb. 177 bildlich dargestellt.

Gasvolumen, CO_2- und O_2-Gehalt sowie Summe beider für verschiedene Brennstoffe.

Luftüberschußzahl φ	Gaskoks				Steinkohle				Braunkohle			
	Gasvolumen G_v m^3	Kohlendioxydgehalt k %	Sauerstoffgehalt der Gase %	Summe von Sauerstoff + Kohlendioxyd %	Gasvolumen G_v m^3	Kohlendioxydgehalt k %	Sauerstoffgehalt der Gase %	Summe von Sauerstoff + Kohlendioxyd %	Gasvolumen G_v m^3	Kohlendioxydgehalt k %	Sauerstoffgehalt der Gase %	Summe von Sauerstoff + Kohlendioxyd %
1	7,4	20,4	0	20,4	7,85	18,9	0	18,9	3,2	18,1	0	18,1
1,25	9,3	16,3	4,2	20,5	9,82	15,1	4,3	19,4	4,0	14,5	4,4	18,9
1,5	11,2	13,6	7,0	20,6	11,84	12,4	7,1	19,5	4,8	12,1	7,3	19,4
2	14,9	10,2	10,5	20,7	15,84	9,3	10,6	19,9	6,5	8,9	10,7	19,6
3	22,5	6,8	14,0	20,8	23,88	6,2	14,1	20,3	9,9	5,9	14,1	20,0

Bei Verbrennung flüssiger Brennstoffe erfolgt die Berechnung der Luftmenge und des Gasvolumens in gleicher Weise.

Bei gasförmigen Brennstoffen sind die Vorgänge deshalb verwickelter, weil in der Regel im Gas selbst unbrennbare Stoffe (Stickstoff, Kohlendioxyd) vorhanden sind, die mit durch die Verbrennung

gehen und in den Verbrennungsgasen wiedererscheinen. An brennbaren Gasen können in einem Gasgemisch vorhanden sein: h' % Wasserstoff, x' % Kohlenoxyd, m' % Methan, y' % schwere Kohlenwasserstoffe (C_2H_4 u. s. w.); an unbrennbaren Teilen können im Brenngas weiter noch vorhanden sein: n' % Stickstoff, k' % Kohlendioxyd, o' % Sauerstoff. Für 1 m^3 Brenngas sind an Sauerstoff (in m^3) erforderlich $O_e' = 0,5\,h' + 0,5\,x' + 2\,m' + 3\,y' - o'$.

Bei der Verbrennung entstehen in *Vol.-T.* (m^3): an Kohlendioxyd $k_0 = x' + m' + 2\,y' + k'$, an Wasserdampf $h_0 = h' + 2\,m' + 2\,y'$.

Es ist auch bei Verbrennung gasförmiger Brennstoffe zu berücksichtigen, daß mit der erforderlichen Sauerstoffmenge auch im Verhältnis von $\frac{79}{21}$ Stickstoff zugeführt wird und daß die Verbrennung ebenfalls mit einem gewissen Luftüberschuß erfolgen muß. Unter Berücksichtigung dieser Umstände ist das Gasvolumen $G_v' = k' + x' + m' + 2y' + n' + O_e'\,(\varphi' - 1) + \varphi' \cdot 3,762\,O'_e$ und das Verhältnis von zugeführter zur theoretisch notwendig gewesenen Luftmenge

$$\varphi' = \frac{(k' + x' + m' + 2\,y')\,(100 - k'_0) - k_0'\,(n' - O_e')}{k_0' \cdot O'_e\,(1 + 3,762)},$$

wobei k_0' den in den Gasen durch Untersuchung (etwa durch einen Orsat-Apparat) festgestellten Kohlendioxydgehalt bedeutet. Die Gasmenge an Verbrennungsgas für 1 m^3 Brenngas kann dann auch gesetzt werden $G_v = \frac{x' + m + 2\,y' + k'}{k'_0}$.

Verbrennungstemperatur. In manchen Fällen der Praxis ist die Erreichung bestimmter Temperaturen bei der Verbrennung wichtig; es ist daher die Kenntnis der Einflüsse wissenswert, welche sich auf die Höhe der Temperatur Geltung verschaffen. Von 1 *kg* Brennstoff (bei festen und flüssigen Brennstoffen) bzw. von 1 m^3 Brenngas wird eine Wärmemenge von H_w *W. E.* theoretisch gewonnen. Sie verringert sich durch unverbrannte Teile in den Abgasen oder in den Rückständen und durch Leitung und Strahlung von Wärme nach außen auf $H_w \cdot \eta_1$, wenn mit η_1 der Wirkungsgrad der Feuerung bezeichnet wird (im Durchschnitt = 0,9 zu setzen). Diese Wärmemenge wird abgegeben an die Verbrennungsgase und an die festen Rückstände (bei festen Brennstoffen). Wird die Verbrennungstemperatur mit T_1, die Gasmenge in Kubikmetern mit G_v (bei festen und flüssigen Brennstoffen für 1 *kg*, bei gasförmigen für 1 m^3), die spezifische Wärme für 1 m^3 Verbrennungsgas mit c_g sowie mit t die Anfangstemperatur der Luft oder Gase bezeichnet, so ist unter Vernachlässigung der auf die festen Rückstände übertragenen Wärme ganz allgemein $T_1 = \frac{H_w \cdot \eta_1}{G_v \cdot c_g} + t$.

In bestimmten Fällen (z. B. bei Dampfkesseln mit Unter- und Innenfeuerungen) geht ein Teil von Wärme durch Strahlung auf den Kesselinhalt über und wird dann nicht zur Erhöhung der Verbrennungstemperatur benutzt. Wird mit σ der Wärmebetrag bezeichnet, der von der gesamten Wärme durch Strahlung übergeht (im Mittel bei Dampfkesseln zwischen 0,15 bis 0,3), so ist alsdann die Verbrennungstemperatur $T_1 = \frac{(1-\sigma) \cdot H_w \cdot \eta_1}{G_v \cdot c_g} + t$.

Die spezifische Wärme c_g verändert sich nach der Höhe der Temperatur selbst wieder; im Durchschnitt kann sie mit einiger Annäherung mit 0,33 eingesetzt werden. Für feste Brennstoffe kann die Verbrennungstemperatur einfacher berechnet werden aus $T_1 = \frac{m \cdot \eta_1}{0,0011 \cdot \varphi \cdot c_g} + t$, wenn keine Wärme durch Einstrahlung gewonnen wird; oder, wenn dies der Fall ist, $T_1 = \frac{(1-\sigma) \cdot \eta_1}{0,0011 \cdot \varphi \cdot c_g} \cdot m + t$, wobei m einen Berichtigungsfaktor darstellt, der von der Art des Brennstoffs abhängt (Steinkohle etwa 0,95, Braunkohle 0,85).

Aus den Gleichungen für die Verbrennungstemperatur T_1 ist gleichzeitig auch ersichtlich, daß durch die Vorwärmung der Verbrennungsluft die Temperatur T_1 gesteigert werden kann.

Wärmeverteilung (nutzbare Wärme und Wärmeverluste). Die in den Brennstoffen vorhandene Wärmemenge (vgl. Bd. **II**, 627) kann praktisch für den gewünschten Verwendungszweck nur zum Teil nutzbar gemacht werden. Es entstehen dem Wesen nach die folgenden Verluste:

1. Der Verlust durch Strahlung und Leitung nach außen; er sei V_{St}. Er ist abhängig von der Art des Brennstoffs, der guten Isolierung des Feuerraumes und anderem und kann mit 5–8% angenommen werden.

2. Der Verlust V_B durch brennbare Teile in den Rückständen. Dieser Verlust nimmt mit der Größe des Aschengehalts der Kohle zu und ist von der Art der Feuerung und der Bedienung der Feuerung abhängig. Im Durchschnitt beträgt er 1,5–2%.

3. Der Verlust durch brennbare Teile in den Abgasen, der sich seinerseits wieder zusammensetzt aus dem Verlust V_R durch Ruß und dem Verlust V_g durch unverbrannte Gase. Der Verlust durch Ruß ist abhängig von der Art des Brennstoffs (gasreiche Brennstoffe, wie Gaskohle, Fettkohle, sind schwerer ohne Rauch- und Rußbildung zu verbrennen als z. B. Magerkohle) und von der Bedienung der Feuerung und der richtigen Luftzuführung. Durchschnittliche Größe 1–2%. Die gleiche Größe nimmt auch der Verlust durch brennbare Gase an, dessen Größe von ähnlichen Umständen wie derjenige durch Ruß abhängt.

4. Wärmeverlust durch die die Feuerung verlassenden Gase V_F. Dieser Verlust ist abhängig von der Gasmenge, die für 1 *kg* Brennstoff entsteht, sowie von der Temperatur, die die Gase beim Verlassen der Feuerung (beim Eintritt in den Fuchs) noch aufweisen. Die Größe der Gasmenge ist

ihrerseits wieder beeinflußt von dem Luftüberschuß, mit dem die Verbrennung stattfindet. Der Luftüberschuß kann aus der Höhe des Kohlendioxydgehalts erkannt werden. Dementsprechend steht auch die Höhe des Wärmeverlustes in Beziehung zur Höhe der Temperatur und dem Kohlendioxydgehalt der Gase.

Bezeichnet v den Wärmeverlust durch die in den Fuchs eintretenden Verbrennungsgase in Prozenten des Heizwertes, T die Temperatur, k den Kohlenoxydgehalt, t die Temperatur der Verbrennungsluft, c eine Berichtigungszahl, die abhängt von der Art des Brennstoffs, so kann gesetzt werden $v = c \cdot \frac{T-t}{k}$ (in Prozenten des Heizwertes).

Die Berichtigungszahl c ist: für Steinkohle 0,66–0,67; für böhmische Braunkohle 0,71; für sächsische Braunkohle 0,74; für Braunkohlenbriketts 0,69; für Torf 0,80; für Koks 0,72. Auch für gasförmige Brennstoffe ist die Gleichung brauchbar. Für Generatorgas aus Braunkohle kann z. B. c im Mittel zu 0,97 angenommen werden.

Nach Abzug der sämtlichen im vorstehenden angegebenen Wärmeverluste ergibt sich die Nutzwärme, und man bezeichnet das Verhältnis dieser zum Heizwert des Brennstoffs als Wirkungsgrad η in bezug auf den Verwendungszweck. Es ergibt sich ungefähr:

1.	Wärmeverlust in den Rückständen	1,5– 2%
2.	„ durch Ruß und unverbrannte Gase	3,0– 4%
3.	„ „ Leitung und Strahlung nach außen	5,0– 8%
4.	„ „ die Abgase	10,0–25%
	somit Summe der Wärmeverluste	19,5–39%

In der Feuerungsanlage sind damit gewonnen: 100–39 bis 100–19,5 = 60–80,5%, und der Wirkungsgrad beträgt dementsprechend etwa 0,60–0,80; doch können diese Zahlen sowohl überschritten als unterschritten werden. In Abb. 178 sind diese Verhältnisse bildlich veranschaulicht.

Bedienung und Instandhaltung von Feuerungen. Um eine dauernd gute Verbrennung sowohl ohne zu hohen Luftüberschuß als auch ohne Entstehung größerer Mengen brennbarer Gase zu erreichen, ist die Bedienung der Feuerung in sachgemäßer Weise durchzuführen; der Wirkungsgrad kann dadurch wesentlich verbessert werden. Bei Handbeschickung soll eine gleichmäßige ebene Brennschicht gehalten, der Brennstoff soll in nicht zu großen Mengen auf einmal aufgegeben werden, dafür häufiger. Die Handhabungen: Aufwerfen frischen Brennstoffs, Schüren, Abschlacken, sollen möglichst rasch vor sich gehen. Die beiden Beschickungsarten, welche günstige Ergebnisse erreichen lassen, waren oben schon angegeben. Auch bei Feuerungen mit selbsttätiger Beschickung ist eine zeitweilige Nachhilfe durch den Heizer erforderlich. Die Bedienung der Feuerung hat weiterhin Rücksicht zu nehmen auf die Art des Brennstoffs. Größere Stücke im Brennstoff sind vor dem Verfeuern bis etwa Faustgröße zu zerkleinern; bei nichtbackenden Brennstoffen soll möglichst wenig im Feuer gerührt werden, bei backenden Kohlen ist die Brennschicht ab und zu durch Schüren zu lockern. Die Verbrennungsrückstände sind in geeigneten Zeitabständen vom Rost zu entfernen (Abschlacken). Da hierzu die Feuertür in der Regel offenzuhalten ist, so ist das Abschlacken möglichst rasch auszuführen und der Rauchschieber dabei zu schließen. Bei breiten Rosten ist zunächst die eine Hälfte und, nachdem das Feuer hier wieder ordnungsgemäß in Gang gebracht ist, die zweite Rosthälfte zu entschlacken.

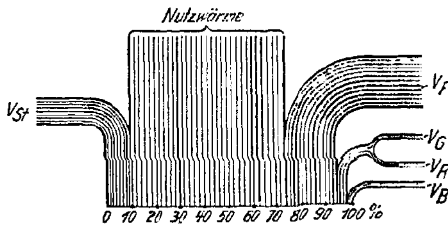


Abb. 178. Wärmeverteilung bei einer Feuerungsanlage.

Neben der Instandhaltung des Rostes ist ein Hauptererfordernis für eine günstige Verbrennung die Einstellung einer geeigneten Zugkraft durch den Rauchschieber oder in sonst geeigneter Weise (vgl. Zugkraft, S. 319). Ferner ist es unerläßlich, den Rost selbst in gutem Zustande zu erhalten. Sind die Roststäbe an ihrer Bahn abgebrannt, so wird der Rost uneben, der Schlacke ist die Möglichkeit zum Festbrennen leichter gegeben, und Unregelmäßigkeiten in der Verbrennung sind die Folge; schadhafte Roststäbe sind daher tunlichst bald auszuwechseln. Auch das den Feuerraum umgrenzende Mauerwerk und die Feuerbrücke sind stets in gutem Zustande zu erhalten.

Da die wirtschaftliche Verbrennung in hohem Maße von einer sachgemäßen Bedienung der Feuerung abhängig ist, sind schon verschiedentlich Wettheizversuche veranstaltet worden, bei welchen die gleiche Anlage von einer Anzahl von Heizern an verschiedenen Tagen bedient wurde. Bei einem derartigen Probeheizen in Frankfurt a. M. wurden z. B. von 23 verschiedenen Bewerbern Wirkungsgrade zwischen 61,5% und 48,7% erreicht, bei einem im nördlichen Frankreich veranstalteten Probeheizen unter 10 Bewerbern erreichte der beste einen um 20% besseren Wirkungsgrad als der am wenigsten gute.

Der selbsttätige Feuerungsbetrieb. In neuerer Zeit richtet sich das Bestreben bei dem Betrieb einer Feuerung immer mehr darauf, vom Bedienungspersonal unabhängig zu werden. Bei Verwendung von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen arbeitet die Feuerung, nachdem sie einmal eingestellt ist, fast völlig selbsttätig. Auch die Kohlenstaubfeuerung verhält sich ähnlich, wenn auch hier durch die Verbrennungsrückstände (Asche und Flugasche) und gegebenenfalls durch Ungleichmäßigkeit des Brennstoffes gewisse Schwierigkeiten entstehen. Die neuzeitlichen Beschickungsvorrichtungen für feste (stückige) Brennstoffe zeigen das Bestreben, mit der selbsttätigen Zuführung des Brennstoffes eine selbsttätige Fortführung der Verbrennungsrückstände zu verbinden (Wanderroste, selbsttätige Schrägrostfeuerungen). Die anfallenden Verbrennungsrückstände werden bei größeren Anlagen von den Feuerungen durch pneumatisch oder mittels Wasserspülung betätigte Einrichtungen abgeführt, wie solche z. B. A. ROTHSTEIN, Leipzig-Lindenau, baut.

Zur selbsttätigen Einstellung einer wirtschaftlichen Verbrennung mit möglichst geringem Luftüberschuß wird die Regelung der Feuerung auch vom CO_2-Gehalt der Verbrennungsgase abhängig gemacht. Bei Dampfkesseln wird der Betrieb nicht selten nach der Höhe der Dampfspannung im Kessel selbsttätig geregelt. Dabei wird die Zugkraft des Schornsteins von der Höhe der Dampfspannung beeinflußt. Bei Feuerungen mit ausgeglichenem Zuge wirkt die Dampfspannung auf die Preßluftzuführung unter den Rost, während die Zugkraft im Fuchs von der Zugkraft im Feuerraum beeinflußt wird.

Untersuchung und Kontrolle von Feuerungen.

Bei langer Übung ist es möglich, aus dem Aussehen des Feuers mit einiger Sicherheit auf die Art der Verbrennung zu schließen. Die Helligkeit (Glühfarbe) des Feuers läßt sogar einen Rückschluß auf die Höhe des Luftüberschusses (CO_2-Gehalt) zu. Die Beobachtung soll ohne Öffnen der Feuertür möglich sein, zu welchem Zwecke in geeigneter Weise Schauöffnungen (in der Feuertür oder den Umfassungswänden) vorzusehen sind. Dieses Verfahren ist natürlich unsicher und von persönlichen Ansichten nicht frei. Es sind daher andere Mittel anzuwenden, um nach außen hin die Vorgänge bei der Verbrennung erkennbar zu machen. Das sicherste Mittel, um über die Art und Güte der Verbrennung Aufschluß zu erhalten, ist die Untersuchung der Verbrennungsgase auf ihre Bestandteile. Die Durchführung solcher Untersuchungen ist unerläßlich, wenn es sich um genaue Feststellung des Wirkungsgrades oder um genaue Erkennung des Arbeitens der Feuerung handelt. Vielfach genügt dabei schon die Feststellung des CO_2-Gehalts der Verbrennungsgase; für genaue Feststellungen ist auch die der weiteren Gasbestandteile (Sauerstoff, Kohlenoxyd, auch Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff) erforderlich. Um den Heizer und den Betriebsleiter auch während des Betriebes die Höhe des Luftüberschusses erkennen zu lassen, sind selbsttätig arbeitende Apparate zur Feststellung des CO_2-Gehalts entstanden. Sollen solche Apparate dem Bedienungspersonal von Nutzen sein, so dürfen sie keinen Störungen ausgesetzt sein und der CO_2-Gehalt muß möglichst schon nach wenigen Sekunden abgelesen werden können. Als Aushilfsmittel wendet man Zugmesser an; die Verwertung ihrer Angaben setzt zwar ein

tieferes Verständnis des Heizers voraus, doch folgen sie andererseits augenblicklich den Vorgängen bei der Verbrennung.

Zugmesser. Sie bestimmen den Druck, mit welchem die äußere Luft dem Rost, den Feuerzügen oder dem Schornstein zuströmt.

Das einfachste Gerät zur Messung der Zugkraft ist ein U-förmig gebogenes Glasrohr, das auf einem Holzbrettchen, auf welchem sich eine Einteilung in Millimetern befindet (Null in der Mitte), angebracht ist (Abb. 179). Der eine Schenkel *a* wird am Ende *c* mit der Stelle, an welcher die Zugkraft gemessen werden soll, mit Gummischlauch (Rohrleitung) verbunden. Das U-Rohr wird zuvor mit Wasser bis zum Nullpunkt gefüllt. Infolge des Unterdruckes an der Meßstelle steigt die Flüssigkeit in dem angeschlossenen Schenkel hoch und fällt im anderen. Der Unterschied zwischen den Flüssigkeitsspiegeln in beiden Röhren stellt die Zugkraft in Millimetern Wassersäule dar. Meist beträgt die an Feuerungen vorhandene Zugkraft nur wenige Millimeter Wassersäule; dieser Wert kann daher an dem angegebenen Gerät nur ungenau erkannt werden. Ein Apparat, der eine genauere Ablesung gestattet, ist der Zugmesser mit geneigtem Meßrohr (Abb. 180) der „METRUM“ A. G., Berlin. Er besteht aus dem Behälter *c* mit daran angesetztem, schräg gelagertem Glasrohre *d*. Zur Einstellung der richtigen Lage dient die Wasserwaage *W*. In das Gefäß *c* wird rot gefärbter Alkohol gefüllt, bis er am Nullpunkt der Skala steht. Bei *f* erfolgt der Anschluß an den Gaszug. Die Flüssigkeit wird alsdann im Meßrohr *b* hochsteigen, bis der senkrechte Abstand der Flüssigkeitsspiegel in *c* und *d* der Zugkraft an der Meßstelle in Millimetern Alkohol entspricht. Auf dem Meßrohr entspricht dieser Höhenunterschied einer wesentlich größeren Strecke, die umso bedeutender wird, je mehr sich die Lage des Rohres der Horizontalen nähert. Gegebenenfalls lassen sich an einem solchen Apparat noch Zugkräfte von $^1/_{10}$ *mm* Wassersäule ablesen. Der vorgenannte Apparat ist sehr zweckdienlich für Untersuchungen; zur ständigen Benutzung für den Heizer sind Zugmesser mit rundem Zifferblatt und Zeiger zu empfehlen, bei denen die Zugkraft auf Entfernungen von mehreren Metern deutlich ablesbar ist.

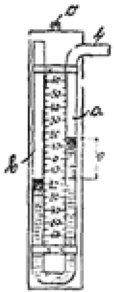


Abb. 179. Einfacher U-Rohr-Zugmesser.

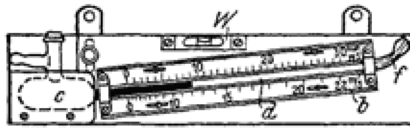


Abb. 180. Zugmesser mit schräg gelagertem Meßrohr und Aufhängevorrichtung.

Die Wirkungsweise beruht darauf, daß eine an einem Wiegegestell aufgehängte dünnwandige Metallglocke, deren Innenraum mit der Zugmeßstelle verbunden wird, in eine geeignete Sperrflüssigkeit eintaucht, u. zw. umso tiefer, je größer die ausgeübte Zugkraft ist. Durch Rechen und Trieb wird die Bewegung auf einen Zeiger übertragen, der vor einem Zifferblatt spielt. Diese Zugmesser können auch mit selbsttätiger Aufzeichnung versehen werden, wobei die Größe der Zugkraft auf einem durch Uhrwerk bewegten Papierstreifen aufgezeichnet wird. Aus den Angaben der vorstehend beschriebenen einfachen Zug- oder Unterdruckmesser läßt sich bei richtiger Anwendung ein guter Anhalt für die Bedienung der Feuerung gewinnen; doch sind Trugschlüsse nicht ausgeschlossen. Es sind daher Zugunterschiedmesser entstanden, die an zwei voneinander entfernt liegenden

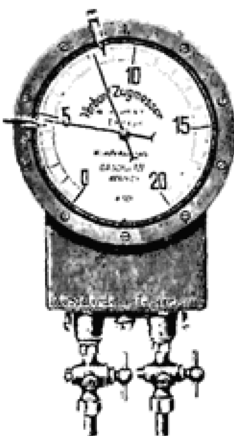


Abb. 181. Verbund-Zugmesser von DOSCH.

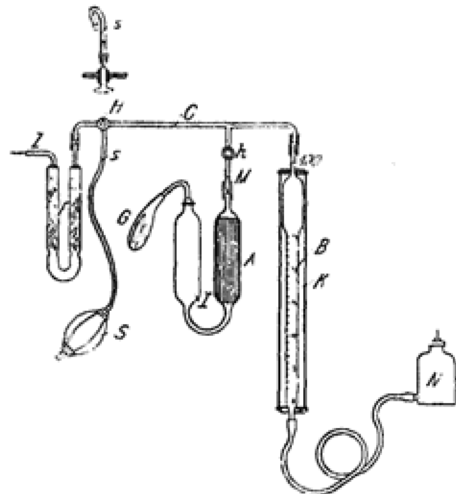


Abb. 182. Prinzip des ORSAT-Apparates.

Stellen der Feuerung (am Feuerraum und am Fuchs) angeschlossen werden und den Zugunterschied zwischen diesen beiden Stellen angeben. Besser noch ist der Verbund-Zugmesser von DOSCH, geliefert von der „METRUM“ A. G., Berlin, der eine Vereinigung eines Unterdruck- und eines Zugunterschiedmessers darstellt und mit 2 Zeigern versehen ist, die sich um die gleiche Achse drehen.

Das Skalenbild eines solchen Apparats sowie die äußere Ansicht zeigt Abb. 181. Die beiden Zeiger schließen einen Winkel ein, der sich ändert, sobald im Feuerraum Änderungen vor sich gehen; diese sind daher aus den Angaben des Apparates leicht erkennbar.

Gasuntersuchung. Die Untersuchungen können sich beziehen entweder nur auf Feststellung einzelner Gasbestandteile (z. B. CO_2) oder auf die Bestimmung aller vorhandenen Gasbestandteile. Ein einfaches Gerät zur Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes ist die Bürette von A. SCHMID.

Sie besteht aus einer oberen und einer unteren Glaskugel, die durch ein mit Prozentteilung versehenes Glasrohr verbunden sind. Die untere Kugel wird mit Kalilauge gefüllt, die für etwa 200 Bestimmungen ausreicht und bis zur Erschöpfung der Absorptionsfähigkeit im Apparat verbleibt. Die obere Kugel einschließlich des geteilten Rohres stellt 100 Tl dar. Zwecks Bestimmung des CO_2-Gehaltes wird dieser Teil mit dem Gase gefüllt, dann durch Umkehren des Gerätes die Kalilauge in ihn gebracht, wodurch sich das Volumen in ihm um den Betrag des Kohlendioxyds verringern wird. Die Kalilauge wird in die untere Kugel zurückgebracht, durch einen Hahn abgeschlossen und die Volumenverminderung durch Eintauchen der an der oberen Kugel geöffneten Bürette in Wasser ermittelt. Die eingetretene Wassermenge wird an dem mit Teilung versehenen Rohr abgelesen, nachdem der Apparat wieder in seine ursprüngliche Stellung gebracht war.

Der für Untersuchungen am meisten gebrauchte Apparat ist der ORSAT-Apparat, dessen Prinzip Abb. 182 erkennen läßt.

In der dargestellten Art könnte die Einrichtung zur Bestimmung nur eines Gasbestandteiles dienen. Das Gerät besteht in der Hauptsache aus der Bürette *B*, die im unteren, längeren Teil Prozentteilung trägt; zur Vermeidung von Temperatureinflüssen ist sie von einem weiten Glasrohr *K* umgeben; der Zwischenraum kann mit Wasser angefüllt werden. Am unteren Ende steht die Burette durch Gummischlauch mit der Flasche *N* in Verbindung, am oberen Ende durch ein Capillarrohr *C* mit einem (oder mehreren) Absorptionsgefäß *A* sowie mit dem Wattefilter *F*. Durch Hahn *h* kann das Absorptionsgefäß, durch Hahn *H* mit Winkelbohrung kann das Filter *F* und damit die Bürette *B* abgeschlossen werden. Durch Schlauch *s* wird Hahn *H* mit der Quetschpumpe *S* verbunden. Das Absorptionsgefäß *A* steht am unteren Ende mit einem gleich großen Hilfsgefäß in Verbindung, das am oberen Ende durch einen dehnbaren Gummibeutel *G* verschlossen ist. Der Gebrauch des Apparates gestaltet sich wie folgt: die Flasche *N* wird mit Wasser gefüllt, das Gefäß *A* mit Kalilauge (*spez. Gew.* 1,28) bis zur Marke. Durch Hochstellen der Flasche *N* läßt man Wasser in die Bürette *B* bis zur Marke 100, stellt Hahn *H* so, daß die Bürette *B* abgesperrt, hingegen Verbindung zwischen Filter *F* und Quetschpumpe *S* hergestellt (Stellung 1, Abb. 183) ist, und saugt Gase von *Z* her an. Der Filter ist zuvor durch eine Leitung mit der Gasentnahmestelle in Verbindung zu bringen.

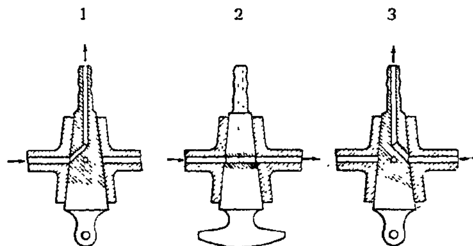


Abb. 183. Hahnstellung beim ORSAT-Apparat.

Ist man sicher, daß die Gase bis zum Apparat gelangt sind, so verbindet man durch entsprechendes Stellen des Hahnes *H* (Stellung 2) die Gasentnahme mit der Bürette und saugt durch Senken der Flasche *N* (wodurch das Wasser aus der Bürette nach *N* zurücktritt) Gase in die Bürette. Hat das Wasser die Marke Null in der Bürette erreicht, wird Hahn *H* geschlossen (Stellung 1), und es sind 100 Teile des Gases abgefangen. Die Flasche *N* wird dann angehoben, man öffnet Hahn *h* über dem Gefäß *A*, das Wasser tritt in die Bürette und verdrängt das Gas nach dem Absorptionsgefäß *A*, in dem die Kohlensäure absorbiert wird. Man senkt *N* wieder und stellt die Absorptionsflüssigkeit vorsichtig wieder auf Marke *M* ein. Nach Schließen des Hahnes *h* hält man die Flasche *N* so, daß die Flüssigkeitsspiegel in dieser und der Meßbürette gleichstehen; der alsdann abgelesene Wert gibt den Kohlensäuregehalt in *Vol-%*. Ist ein zweites Absorptionsgefäß mit einem anderen Absorptionsmittel, z. B. für Sauerstoff, vorhanden, so wird der Gasrest in der gleichen Art nach diesem Gefäß gedrückt. Der nach Beendigung der Absorption im zweiten Absorptionsgefäß in der vorher beschriebenen Weise festgestellte Stand der Sperrflüssigkeit in der Bürette gibt die Summe an Kohlendioxyd und Sauerstoff an; der Sauerstoffgehalt ergibt sich nach Abzug des vorher festgestellten CO_2-Gehaltes von dieser Summe. In gleicher Weise können gegebenenfalls weitere Bestandteile (z. B. Kohlenoxyd) in weiteren Gefäßen durch Absorption festgestellt werden. Ausführliche Angaben s. *Lunge-Berl* I, 313. Sollen die Untersuchungen auch auf die Bestimmung von freiem Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen ausgedehnt werden, so werden die schweren Kohlenwasserstoffe durch Absorption mittels rauchender Schwefelsäure bestimmt. Dem Gasrest wird zwecks Bestimmung von Wasserstoff und Methan in diesem Falle eine bestimmte, abgemessene Menge an Sauerstoff (Luft) zugemischt, dieses Gasgemisch durch ein Verbrennungsröhrchen nach einer Hilfsbürette geleitet und die durch Verbrennung von H_2 und CH_4 entstandene Volumenverminderung sowie die neu entstandene CO_2-Menge durch das erste Absorptionsgefäß bestimmt. Aus diesen beiden Werten kann die Menge an Wasserstoff und Methan berechnet werden. Ist der Apparat mit einer Verbrennungseinrichtung versehen, so kann die Bestimmung von Kohlenoxyd (*CO*) ebenfalls durch Verbrennung mitbestimmt werden, die Absorptionsgefäße für dieses Gas können alsdann fehlen.

Der beschriebene Apparat dient für die genauere Untersuchung der Verbrennungsgase. Zur ständigen Kontrolle von Feuerungen begnügt man sich meist mit

der Feststellung des CO_2-Gehaltes allein. Es sind Apparate entstanden, welche einerseits dem Heizer die jeweilige Höhe des Kohlendioxydgehaltes anzeigen, andererseits selbsttätig aufzeichnen sollen. Als Hinweis für die Bedienungsmannschaft zwecks richtiger Bedienung der Feuerung haben derartige Apparate nur dann Wert, wenn der Zustand des Feuers schon nach wenigen Sekunden vom Apparat angegeben wird. Die wenigsten derartigen Einrichtungen erfüllen diese Bedingung.

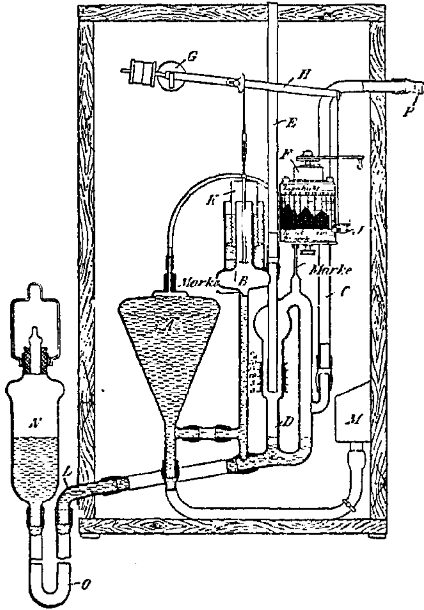


Abb. 184. Apparat der ADOS G. M. B. H., Aachen.

Die Meßprinzipien, wonach derartige Apparate arbeiten, sind verschieden. Die hauptsächlichsten sind:

1. Die Wägung der Verbrennungsgase gegenüber Luft. Aus der Gewichtsdifferenz ergibt sich die Höhe des CO_2-Gehaltes. Die dabei erzielten Kräfte sind sehr gering. Die hauptsächlichsten Vertreter dieser Ausführungen waren die ARNDTsche Gaswaage und die hydrostatische Gaswaage von KRELL-SCHULTZE. Die Apparate werden, obwohl sich besonders der letztere in manchen Betrieben gut bewährt hat, heute nicht mehr geliefert.

2. Die Absorptionsmethode, die nach dem Prinzip des oben beschriebenen ORSAT-Apparates arbeitet. Es wird in selbsttätiger Weise (meist durch eine hydraulische Gaspumpe) in gewissen Zeitabschnitten eine Gasprobe von bestimmtem Volumen abgefangen, nach einem Absorptionsgefäß gedrückt und die Volumenverminderung gemessen, die durch die Absorption entstanden ist. Die Ergebnisse werden auf einem durch ein Uhrwerk bewegten Diagrammblatt selbsttätig aufgezeichnet. Verschiedene Firmen liefern Apparate, die nach diesem Prinzip und bei richtiger Behandlung der Apparate gut arbeiten. Als Beispiel sei der von ARNDT angegebene ADOS-Apparat (Abb. 184) beschrieben, dessen Konstruktion zwar im Laufe der Jahre mehrfach geändert worden ist, bei dem aber auch heute noch das Meßprinzip das gleiche ist.

In der Bürette D wird eine bestimmte Gasmenge abgefangen und durch eine selbsttätig auf und ab bewegte, mit Glycerin gefüllte Drucktlasche N nach einem Absorptionsgefäß A gedrückt. Die durch die Absorption eingetretene Volumenverminderung wird auf eine Tauchglocke K übertragen, die sich umsoweniger hebt, je größer der Kohlendioxydgehalt war. Der Hub dieser Glocke wird auf einem durch ein Uhrwerk bewegten Papierstreifen F aufgezeichnet. Die Aufzeichnungen erfolgen in Abständen von 3–5'; doch entsprechen die Bestimmungen Zuständen des Feuers, die vor etwa 6–10' vorhanden waren. Zur Füllung des Absorptionsraumes A dient Kalilauge; verwendet man Phosphorstangen, so kann damit der Sauerstoffgehalt der Rauchgase bestimmt werden.

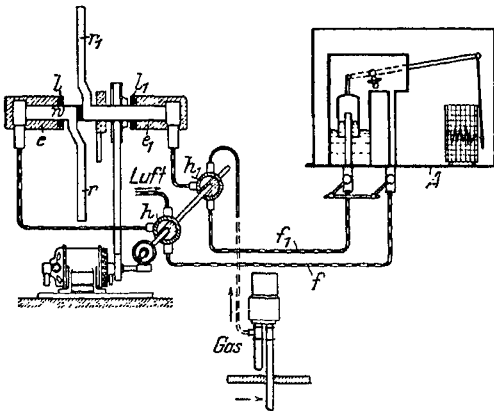


Abb. 185. Telecometer (CO_2-Messer) von DOSCH der METRUM APPARATEBAU A. G., Berlin.

Bei dem Apparat von PINTSCH wird das zu untersuchende Gas nacheinander durch zwei hintereinandergeschaltete Gasuhren geleitet, zwischen denen es ein Absorptionsmittel durchläuft. Somit erhält die erste Gasuhr die gesamte Gasmenge, die zweite Gasuhr hingegen eine Gasmenge, die um die absorbierte CO_2-Menge kleiner ist. Die Differenz beider Gasvolumen wird entsprechend der verschiedenen Umdrehungszahl auf ein Differentialgetriebe übertragen, das in gewissen Zeitabständen einen Schreibstift betätigt, der die CO_2-Werte auf einem durch ein Uhrwerk bewegten Schreibblatt aufzeichnet.

Fast alle mit Absorption arbeitenden Apparate geben den jeweils im Feuerraum vorhandenen CO_2-Gehalt erst nach einigen Minuten an.

3. Es sind weiterhin Apparate gebaut worden, die auf der Messung der Temperatursteigerung beruhen, die bei der Absorption des Kohlendioxydes in Kalilauge eintritt. Die Temperatursteigerung wird gemessen und in Beziehung zur Höhe des CO_2-Gehaltes gebracht. Bisher vermochten sich derartige Apparate nicht einzuführen.

4. Apparate, die ebenfalls das größere *spez. Gew.* der Verbrennungsgase gegenüber Luft benutzen, diesen Gewichtsunterschied jedoch dynamisch erheblich verstärken. Der erste nach

diesem Prinzip arbeitende Apparat war derjenige von DOSCH (*D. R. P.* 242 704). Er bestand aus zwei, auf der gleichen Welle sitzenden Flügelrädchen, die jedes für sich in einem bis auf die Zu- und Ableitungen geschlossenen Gehäuse rotierten. Durch das eine Gehäuse wurde Gas, durch das andere Luft gesaugt. Infolge der Umdrehung der Flügelrädchen entstand in den Gehäusen ein Überdruck, der bei Luft unter Einhaltung gleichbleibender Tourenzahl der Flügelrädchen konstant ist, bei Verbrennungsgasen von der Höhe des CO_2-Gehaltes abhängt. Der erzielte Druckunterschied und damit der CO_2-Gehalt wurde durch einen Druckunterschiedmesser, der auch entfernt von den Flügelrädchen aufgestellt werden konnte, angezeigt und selbsttätig aufgezeichnet. Ein Nachteil dieses Apparates war, daß sich die Flügelrädchen bei nicht gut gereinigtem Gase allmählich verschmutzten und dann zur Erzielung genauer Angaben gereinigt werden mußten.

Bei dem neueren, nach ähnlichem Prinzip arbeitenden Apparat von DOSCH (*D. R. P.* 387 404 und 405 886). gebaut von METRUM APPARATEBAU A. G., sind Flügelrädchen vermieden. Statt dessen werden (Abb. 185) zwei einfache, am Ende offene Rohre diametral in eine hohle, in Lagern ee_1 mit Abdichtringen ll_1 laufende Welle w eingesetzt, deren Bohrung in der Mitte durch eine Scheidewand unterbrochen ist. Die eine Bohrung der Welle wird mit der Gaszuleitung, die andere mit Luft in Verbindung gebracht. Durch einen kleinen Elektromotor wird die Welle in Umdrehung versetzt, wodurch Gas und Luft in die Rohre r und r_1 eingesaugt werden. Gleichzeitig entsteht in ihnen ein Unterdruck, der in dem mit Verbrennungsgas gefüllten Rohr, entsprechend der Größe des CO_2-Gehaltes, erheblich höher ist als in dem Luftrohr. Durch einen mittels Rohre ff_1 angeschlossenen Druckunterschiedmesser wird dieser Druckunterschied und damit die Höhe des Kohlendioxydgehaltes ununterbrochen angegeben. Gleichzeitig findet, wenn der Apparat mit einer Schreibeinrichtung versehen ist, eine selbsttätige Aufzeichnung des CO_2-Gehaltes in ununterbrochener Kurve statt. Um nun von etwaigen Verunreinigungen der Gaszuleitung, von Zug- oder Druckänderungen an der Gasentnahmestelle und ähnlichem in bezug auf die Anzeige des Apparates völlig unabhängig zu sein, ist in die Gas- und Luftleitung unmittelbar vor dem Eintritt in die Hohlwelle ein langsam selbsttätig umgedrehter Schalthahn hh_1 vorgesehen, zu dem die sämtlichen Anschlußleitungen, auch diejenigen vom Anzeige- bzw. Registrierapparat, geführt sind. Dieser Schalthahn verbindet die beiden Enden der Hohlwelle und damit die umgeschleuderten Rohre r und r_1 abwechselnd mit der Gasentnahmestelle und mit dem Anzeigeapparat. In der ersten Stellung werden Gas und Luft durch die Schleuderrohre angesaugt, in der zweiten erfolgt die Messung. Nach je $1\frac{1}{2}-2''$ erfolgt eine Umstellung. Bei kurzer Gaszuleitung wird daher der jeweils in der Feuerung vorhandene CO_2-Gehalt schon nach wenigen Sekunden angezeigt, zumal nur bei sehr ruß- und staubhaltigen Gasen ein Filter erforderlich ist. Die Anzeige erfolgt an einem runden Zifferblatt von 180 *mm* Durchmesser vollkommen ununterbrochen. Die Entfernung zwischen Ansauge- und Anzeigeapparat kann 10 *m* und mehr betragen. Damit ist es möglich, den für das Bedienungspersonal bestimmten Anzeigeapparat an gut sichtbarer Stelle anzuordnen. Gleichzeitig kann vom gleichen Geberapparat ein Schreibinstrument betrieben werden, das ebenfalls entfernt vom Ansaugeapparat aufgestellt werden kann.

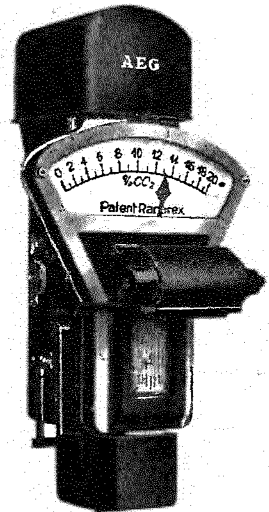


Abb. 186. Ranarex-Apparat der *AEG*, Berlin.

Der Ranarex-Apparat (Abb. 186) der *AEG*, Berlin, wendet zwei, im entgegengesetzten Drehsinn umgedrehte Flügelrädchen an, die Gas und Luft durch die umschließenden Gehäuse saugen. In den gleichen Gehäusen stehen diesen beiden rotierenden Flügelrädchen zwei andere für sich bewegliche, miteinander gekuppelte, jedoch an der Drehung durch eine Feder verhinderte Flügelrädchen in kurzer Entfernung gegenüber. Die in den beiden Gehäusen entstehenden Gas- bzw. Luftwirbel versuchen die miteinander gekuppelten Anzeige-Flügelrädchen in dem einen und anderen Sinne zu verdrehen, u. zw. umsomehr, je mehr CO_2 die Rauchgase enthalten. Die Verdrehung wird auf einen Zeiger übertragen, der den Gehalt an Kohlendioxyd an einer Skala angibt. Der Apparat kann auch mit selbsttätiger Schreibeinrichtung versehen werden. Auch hier wird der jeweilige CO_2-Gehalt bei kurzer Zuleitung verhältnismäßig rasch angezeigt. Indessen ist, damit sich die Flügelrädchen nicht zu rasch verschmutzen und zu oft gereinigt werden müssen, eine gute Filtrierung der Gase erforderlich, wodurch sich die Anzeige wieder verzögert.

5. Apparate, die auf der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit von Gasen gegenüber Luft beruhen, sind dem Prinzip nach seit langem bekannt. Ein solcher Apparat zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Verbrennungsgase ist besonders von SIEMENS & HALSKE, Berlin, die die elektrische Widerstandsmessung benutzt, gut durchgebildet worden. Das Meßprinzip eines solchen Apparates ist aus Abb. 187 ersichtlich. In einem Metallstück sind zwei Längsbohrungen vorgesehen, von denen die eine mit Luft gefüllt ist, während durch die andere ein gleichbleibender Strom der Verbrennungsgase geführt wird. In diesen Bohrungen befinden sich als Zweige einer elektrischen Brückenschaltung dünne Platindrähte A, B, C, D, die durch eine konstante Stromquelle G auf einer erhöhten Temperatur gehalten werden. Dabei wird sich der von dem Verbrennungsgas umgebene Draht höher erwärmen als der von Luft umgebene Draht. Dadurch ergibt sich in dem elektrischen Widerstand der Drähte ein Unterschied, der von einem in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometer E gemessen wird. Für das Bedienungspersonal wird ein gewöhnliches, nur anzeigendes Instrument angeordnet, während ein Schreibgalvanometer F an einer davon entfernten Stelle zur selbsttätigen, punktweisen Aufzeichnung aufgestellt werden kann. H ist ein Prüfgalvanometer für die Spannung der Stromquelle, die durch den Regelwiderstand J eingestellt werden kann.

Da, wie oben angegeben, die Höhe des CO_2-Gehaltes nur bei vollkommener Verbrennung über die Höhe des Abgasverlustes unterrichtet und das Vorhandensein brennbarer Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff u. s. w.) in den Verbrennungsgasen den Wärmeverlust erhöht, so sind Konstruktionen von selbsttätig arbeitenden Apparaten für CO_2-Bestimmung entstanden, die durch eine Einrichtung zur Bestimmung von brennbaren Gasen ergänzt sind. So sehr wünschenswert eine derartige gut arbeitende Einrichtung auch wäre, so sind die heute vorliegenden Konstruktionen doch manchen Zufälligkeiten ausgesetzt, so daß das erwartete dauernd gute Arbeiten vielfach noch nicht erreicht wird. Die meisten neuzeitlichen Apparate können mit solchen Zusatzeinrichtungen versehen werden.

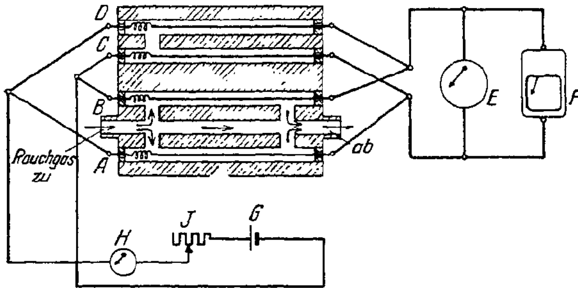


Abb. 187. Meßprinzip des elektrischen CO_2-Messers von SIEMENS & HALSKE, Berlin.

Temperatur-Meßgeräte. Die Messung und Beobachtung der Temperatur kann an verschiedenen Stellen der Feuerungsanlage wichtig sein, besonders aber im Verbrennungsraum und am Ende der Feuerung, im Fuchs. Unter sonst unveränderten Verhältnissen ist die Temperatur der abziehenden Gase von der Höhe des Kohlendioxydgehalts abhängig, u. zw. steigt und fällt sie in umgekehrtem Verhältnis mit dem Kohlendioxydgehalt bei der Verbrennung. Demgegenüber steigt und fällt die Verbrennungstemperatur mit der Höhe des Kohlendioxydgehalts. Der Grund dieses anscheinenden Widerspruches liegt in der Abhängigkeit des Gasvolumens von der Größe des Luftüberschusses (Höhe des Kohlendioxydgehalts, vgl. oben). Bei hohem Kohlendioxydgehalt (Luftüberschuß klein) verteilt sich die Verbrennungswärme auf ein kleines Gasvolumen, das sich hoch erhitzt: die Verbrennungstemperatur wird hoch. Andererseits kühlt sich aber das kleine Gasvolumen an der Verwendungsstelle (Kessel u. s. w.) rasch ab, trotz hoher Verbrennungstemperatur: die Temperatur der nach dem Fuchs abziehenden Gase wird niedrig. Das entgegengesetzte Verhalten ergibt sich bei niedrigem Kohlendioxydgehalt (großem Luftüberschuß).

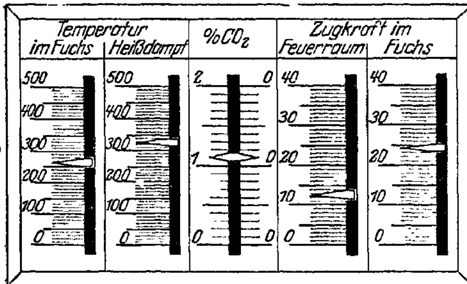


Abb. 188. Kontrolltafel zur gleichzeitigen Ablesung von CO_2, Zugkraft im Fuchs, Zugkraft im Feuerraum, Temperatur der Abgase und Temperatur des überhitzten Dampfes.

Für niedere Temperaturen bis etwa 550° kommen Quecksilberthermometer zur Anwendung, die sowohl als Glasthermometer als auch als Federthermometer ausgeführt werden, in diesem Fall auch mit selbsttätiger Schreibeinrichtung. Zur genauen Bestimmung von Temperaturen bis 700° verwendet man Quecksilberthermometer aus Supremaxglas, bis 750° aus Quarzglas; auch Graphitpyrometer können bis zu dieser Temperatur und etwas darüber benutzt werden. Das Meßbereich von Thermoelementen reicht von etwa 300° bis 1500° oder etwas darüber, wobei man bis 800° Eisenkonstantan-, bis 1000° Nickel-Chrom-, bis 1250° Kohle-Nickel- und darüber Platin-Rhodium-Elemente anwendet als Ersatz für diese letzteren auch elektrische Strahlungspyrometer. Alle auf elektrischer Grundlage beruhenden Meßgeräte können auch mit Schreibapparaten versehen werden. Weiterhin ist es bei ihnen möglich, eine Anzahl von Meßstellen an den gleichen Anzeige- bzw. Registrierapparat anzuschließen.

Die Anordnung bei allen Temperaturmessungen ist derart zu treffen, daß sich der die Temperatur aufnehmende Teil im wirklichen Gasstrom befindet.

Die Gesamtkontrolle einer Feuerung. Um von einer Stelle aus alle wechselnden Verhältnisse beim Betriebe überblicken zu können, ist es zweckmäßig, alle Meßinstrumente an einer gemeinschaftlichen Tafel zu vereinigen. Bei einer

Feuerung kommen vor allem in Frage: CO_2-Gehalt, Zugkraft im Feuerraum und im Fuchs, gegebenenfalls Zugunterschied, Temperatur im Fuchs oder an noch anderen Stellen. Bei Kohlenstaubfeuerungen sowie bei Feuerungen für flüssige und gasförmige Brennstoffe ist es möglich, die zugeführte Luftmenge unmittelbar zu messen und aufzuzeichnen. Sofern eine größere Anzahl von Ableseinstrumenten in Frage kommen, wird die Übersichtlichkeit größer und der Raumbedarf der Gesamtablesetafel kleiner, wenn sog. Profilinstrumente verwendet werden. Eine solche Ablesetafel der METRUM APPARATEBAU A. G., Berlin, veranschaulicht Abb. 188.

Für kleinere und mittlere Anlagen wird es meist nicht möglich sein, alle oben angegebenen Werte zu messen. Man wird sich bei diesen meist mit Zug- und Temperaturmessungen, gegebenenfalls CO_2-Messungen begnügen. Andererseits kann es bei Dampfkesseln zweckmäßig sein, die Kesselbeanspruchung (Dampfmenge), die Heißdampftemperatur u. a. zu messen und auch diese Werte an der gemeinschaftlichen Kontrolltafel abzulesen.

Beobachtung und Bestimmung der Rauchstärke. Wie schon erwähnt, bildet eine rauchlose Verbrennung nicht ohne weiteres den Beweis einer wirtschaftlichen Verbrennung. Andererseits sind aber, wenn die Rauchstärke groß wird, beträchtliche Wärmeverluste vorhanden, u. zw. nicht so sehr durch die den Rauch bildenden Rußteilchen, als vielmehr durch das Vorhandensein brennbarer Gase, deren Bildung mit der Entstehung von Rauch Hand in Hand geht. Eine starke Rauchentwicklung ist daher schon aus wirtschaftlichem Grunde zu verhüten, wozu als weiterer Grund noch Belästigung der Nachbarschaft tritt. Es ist daher wichtig, den Heizer von seinem Platz aus die Schornsteinmündung oder aber auf andere Art die Stärke des Rauches erkennen zu lassen. Am einfachsten gelangt man zur Kenntnis der Rauchstärke durch Beobachten des Schornsteinkopfes. Zu diesem Zweck kann z. B. im Dach des Kesselhauses eine mit Glas versehene Öffnung vorgesehen werden, durch die vom Heizerstand aus der Schornsteinkopf beobachtet werden kann. Zu dem gleichen Zweck kann auch außerhalb des Kesselhauses ein Winkelspiegel angeordnet werden, worin man die Schornsteinmündung vom Heizerstande aus erblickt. Ein geübtes Auge wird die Rauchstärken nach dem Augenschein zu beurteilen vermögen. Für Versuche richtet man sich dann eine Rauchskala ein, etwa in der folgenden Reihenfolge: 0 = kein Rauch; 1 = dünner schwacher Rauch; 2 = mäßig starker Rauch; 3 = mittelstarker Rauch; 4 = starker Rauch; 5 = dicker schwarzer Rauch. Zur besseren Beurteilung der Rauchstärken bedient man sich sog. Rauchskalen. Am bekanntesten ist die RINGELMANNsche Rauchskala, die aus einer Anzahl nebeneinandergestellter Quadrate besteht, in denen sich kreuzende schwarze Linien von bestimmter Stärke und in bestimmtem Abstande gezogen sind – in jedem Quadrat in anderer Abmessung und in anderen Abständen. Wird diese Rauchskala in genügender Entfernung aufgestellt, so erhält jedes Quadrat für das beobachtende Auge einen grauen Farbton von bestimmter Dunkelheit, der mit dem Rauch verglichen wird. Bei wissenschaftlichen Versuchen erfolgt die Bestimmung der Rauchdichte nicht durch Beobachten des Schornsteinkopfes, sondern durch Bestimmung der Rauchdichte im Innern des Schornsteins (an dessen Fuß) durch eine photometrische Einrichtung unter Anwendung einer sich gleichbleibenden Lichtquelle (elektrische Lampe).

Die Bestimmung der tatsächlichen Menge der von den Gasen mitgeführten Rußteile erfolgt durch Ansaugen einer bestimmten Gasmenge aus den Feuerzügen durch ein mit Asbest gefülltes Rohr. In diesem bleibt der Ruß zurück. Seine Menge wird bestimmt durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und Absorption, Wägung des dabei entstandenen Kohlendioxyds und Berechnung des in ihm enthaltenen Kohlenstoffs.

Literatur: AUFHÄUSER, Brennstoff und Verbrennung. Springer, Berlin. – BENDER, Feuerungswesen. Jänecke, Leipzig. – BLACHER, Feuerungstechnisches. – BRAND, Technische Untersuchungsmethoden zur Betriebskontrolle, insbesondere zur Kontrolle des Dampfkesselbetriebes. Springer, Berlin. – DONATH, Über den Zug und die Kontrolle der Dampfkesselfeuerungen. Deuticke, Leipzig und Wien. – DOSCH, Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel, ihre Wirtschaftlichkeit und Kontrolle. Jänecke, Leipzig. – Derselbe, Wert und Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Heizgase. – Derselbe, Verbrennungsvorgänge in den Feuerungen und der Verbund-Zugmesser. Jänecke, Leipzig. – Derselbe, Die Rauchplage und Brennstoffverschwendung und deren Verhütung. Jänecke, Leipzig. – EBERT, Der Zugmesser in der Feuerungstechnik. – ESSICH, Die Ölfeuerungstechnik. Springer, Berlin. – Feuerungsuntersuchungen des Vereins für Feuerungsbetrieb und Rauchbekämpfung in Hamburg. Springer, Berlin. – FISCHER, Taschenbuch für Feuerungstechniker. Spamer, Leipzig. – HAIER, Dampfkesselfeuerungen zur Erzielung einer möglichst rauchfreien Verbrennung. Springer, Berlin. – HERBERG, Handbuch der Feuerungstechnik und des Dampfkesselbetriebes. Springer, Berlin. – HERMANNS, Taschenbuch für Brennstoffwirtschaft und Feuerungstechnik. Wilh. Knapp, Halle. – HINZ, Über wärmetechnische Vorgänge der Kohlenstaubfeuerung unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung für Lokomotivkessel. Springer, Berlin. – JEEPS, Feuerungsanlagen, bearbeitet von WUSTAND. – MENZEL, Die Theorie der Verbrennung. Steinkopf, Dresden und Leipzig. – MORGNER, Die Heizerschule. Springer, Berlin. – NUBER, Wärmetechnische Berechnung der Feuerungs- und Dampfkesselanlagen. Oldenburg, München und Berlin. – SCHMATOLLA, Die Gaserzeuger und Gasfeuerungen. Jänecke, Leipzig. – SEUFERT, Verbrennungslehre und Feuerungstechnik. Springer, Berlin. – TRINKS, Industrieöfen, V. D. I.-Verlag, Berlin. *Dosch.*

Feuerwerkerei (Pyrotechnik) ist die Kunst der Herstellung und Verwendung von Gegenständen zur Zündungsübertragung, zur Erzeugung von Licht-, Schall-, Brand- und Explosionswirkung und zur Bewegung träger Massen unter Benutzung der Verbrennungsenergie fester Körper (Gemische). Dem Verwendungszweck entsprechend ist zwischen Lust-, Ernst- und Kriegsfeuerwerkerei zu unterscheiden. Aufgabe der Lustfeuerwerkerei ist, das Auge durch hellstrahlende, farbenprächtige Lichtwirkungen zu erfreuen und dem Ohr Gewehr- und Kanonenschüsse vorzutäuschen. Die Ernstfeuerwerkerei dient dem Signal- und Rettungswesen im Frieden. Zur Kriegsfeuerwerkerei im weitesten Sinne gehören die gesamte Munition, die Zündungen und die besonderen Kriegsfeuer.

A. Stoffe für Feuerwerkskörper, Feuerwerkssätze, Zündungen.

Die Wirkung der Feuerwerkskörper wird durch die ihnen innewohnende Verbrennungsenergie hervorgerufen, deren Betätigung durch eine von außen herangebrachte Flamme eingeleitet wird und dann selbsttätig fortschreitet. Die Feuerwerkskörper sind demnach Gemische, die zunächst mindestens einen brennbaren und einen Sauerstoff abgebenden Körper enthalten müssen. Zur Erzielung einer besonderen Wirkung (Treibkraft, Knall u. s. w.) bedürfen diese Gemische der Formgebung, Pressung und Oberflächenbehandlung, häufig auch des Einschlusses und des Zusatzes verbrennungsregelnder Stoffe. Außerdem müssen ihnen diejenigen Stoffe beigegeben werden, durch die eine besondere Flammenwirkung (heller Glanz, Farbe, Funkensprühen) erzeugt wird. Sämtliche Materialien soll man grundsätzlich in möglichster Reinheit verwenden; der Preis erhöht sich dadurch natürlich, aber die erzielte Wirkung zeichnet sich durch größere Vollkommenheit und Gleichmäßigkeit aus, und vor allem werden störende Nebenerscheinungen vermieden, wie innere Zersetzung und allmähliches Verderben der hergestellten Körper oder gar Selbstentzündungen und spontane Explosionen. Mit wenig Ausnahmen, auf die besonders hingewiesen wird, müssen die Materialien fein gepulvert und gesiebt sein.

I. Brennbare Stoffe ohne besondere Flammenwirkung.

1. Kohle. Zu Feuerwerkssätzen (einschließlich Schwarzpulver) wird Kohle nur in Form von Holzkohle (Rotkohle und Schwarzkohle) oder von Ruß (Lampenschwarz, Kienruß) verwendet. Die Gewinnung der Holzkohlenarten ist unter Explosivstoffe (Bd. **IV**, 740) beschrieben. Hier sei nur erwähnt, daß Rotkohle 60—75 % unverkohlte Holzsubstanz, Schwarzkohle 25—35 % enthält. Kienruß hat nur geringe Bedeutung als auflockernder Zusatz bei farbigen Leuchtsätzen; er muß vor allem frei von Schwefelsäure sein. Rotkohle wird wegen ihrer leichteren Entzündbarkeit und schnelleren Verbrennung für kräftigere Sätze verwendet, Schwarzkohle für langsamere Sätze und Mehlpulvermischungen (Anfeuerung, Schnellzündschnur).

2. Schwefel bildet einen wesentlichen Bestandteil fast sämtlicher Feuerwerkssätze. Er wird am zweckmäßigsten in Form von ventiliertem Schwefel oder Stangenschwefel verwendet. Die Schwefelblumen enthalten oft nicht unbeträchtliche Mengen freier Schwefelsäure, die zersetzend auf die übrigen Satzmaterialien wirken und Selbstentzündungen oder Explosionen herbeiführen kann.

Zur Prüfung auf Schwefelsäure kocht man 10 *g* des feingepulverten Materials einige Minuten mit 150 cm^3 destilliertem Wasser; dieses darf dann Lackmuspapier nicht röten. Auf Verunreinigung durch Erden oder Metalloxyde prüft man durch Verbrennen von 10 *g* Schwefel in gewogenem Porzellantiegel. Zur Prüfung auf Arsen erwärmt man 5 *g* feingepulverten Schwefel mit 100 cm^3 verdünntem Ammoniak $^1/_4{}^h$ lang auf 50—60°. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und darf dann mit Schwefelwasserstoff keinen wägbaren Niederschlag geben.

3. Kolophonium dient zur Regelung der Verbrennungsgeschwindigkeit, auf die schon ein mäßiger Zusatz verlangsamend wirkt.

4. Schellack verlangsamt gleichfalls die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Satzes; er dient außerdem als Bindemittel.

Das häufigste Verfälschungsmittel ist Kolophonium, das am besten durch Ermittlung der Jodzahl nachgewiesen wird. Zur Prüfung auf andere Verunreinigungen extrahiert man 10 *g* Schellack im Soxhlet mit Alkohol, wobei höchstens 3% Rückstand verbleiben sollen. Beim Veraschen in einer Platinschale sollen 10 *g* Schellack nicht mehr als 1% Asche ergeben.

II. Sauerstoff liefernde Stoffe.

1. Kaliumnitrat (s. d. unter Kaliumverbindungen), der Sauerstofflieferant des Schwarzpulvers, spielt die gleiche Rolle auch in sehr vielen Feuerwerkssätzen. Es hat jedoch die unangenehme Eigenschaft, ziemlich stark hygroskopisch zu sein, und ist deshalb in neuerer Zeit durch andere hochoxydierte Salze, wie Bariumnitrat, Kaliumchlorat und -perchlorat, etwas zurückgedrängt worden.

Kalisalpeter darf nicht mehr als 0,25% Feuchtigkeit enthalten, beim Lösen in Wasser keinen unlöslichen Rückstand hinterlassen und höchstens 0,2% *Cl* (Chlorid und Perchlorat-*Cl*) enthalten.

2. Bariumnitrat (salpetersaures Barium, Barytsalpeter, s. d., Bd. **II**, 110) findet infolge seiner geringen Hygroskopizität und der größeren Unempfindlichkeit seiner Mischungen mit brennbaren Stoffen gegenüber ähnlichen, kaliumnitrat- oder -chlorathaltigen Gemischen neuerdings vielfach Anwendung in der Feuerwerksindustrie.

Bariumnitrat darf nur Spuren von $CaCl_2$, keine Salze der Schwermetalle und keine *Sr*- und *K*-Verbindungen enthalten.

3. Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium, s. d., Bd. **III**, 297) ist einer der wirksamsten Sauerstofflieferanten; seine Verwendung muß stets mit der größten Vorsicht erfolgen, da es beim trockenen Verreiben mit einer großen Anzahl verbrennlicher Stoffe (Schwefel, Kohle u. a.) lebhaft explodiert. Neben großer Vorsicht bei der Herstellung und Verwendung kaliumchlorathaltiger Feuerwerkskörper ist daher auch auf die Reinheit des Materials großer Wert zu legen.

$KClO_3$ soll höchstens 0,02% in Wasser Unlösliches enthalten. Es soll frei sein von Sulfaten, Carbonaten und Bromaten.

4. Kaliumperchlorat (überchlorsaures Kalium, s. d., Bd. **III**, 304) ist weniger gefährlich zu handhaben als das Chlorat; jedoch steht es in Wirkung diesem etwas nach. Trotzdem ist es für Feuerwerkskörper nicht ungeeignet und wird hier, wie bereits in der Sprengstoffindustrie, allmählich weiteren Eingang finden.

Auf Reinheit wird es im allgemeinen wie Kaliumchlorat geprüft. Chloratgehalt ermittelt man durch Versetzen mit Salzsäure und Erwärmen; hierbei darf weder Chlorgeruch noch — nach Verdünnen mit Wasser — Blaufärbung von Jodkaliumstärke auftreten.

III. Stoffe für weißes Licht.

1. Antimontrisulfid (Antimon crudum, s. d., Bd. **I**, 545) liefert beim Verbrennen eine ziemlich heiße Flamme und dementsprechend in Feuerwerkssätzen ein einigermaßen weißes Licht. Es entwickelt jedoch erhebliche Rauchmengen (Antimonoxyd und schweflige Säure) und steht an Lichtwirkung den Leichtmetallen bedeutend nach, so daß es vorteilhafter für Zwischensätze verwendet wird, die zur Feuerübertragung von der Treib- oder Zündladung auf schwer zu entzündende metallhaltige Sätze bestimmt sind. Schwefelantimonhaltige Sätze zeichnen sich häufig durch große Schlagempfindlichkeit aus.

Zur Prüfung auf Reinheit löst man 10 *g* Schwefelantimon in Königswasser, wobei höchstens 0,5% ungelöst zurückbleiben sollen.

2. Aluminium verleiht den Feuerwerkssätzen ein glänzend weißes Licht, das dem durch Magnesium erzeugten allerdings nachsteht, aber erheblich billiger herzustellen ist; Aluminium-Pyroschliff, feinst gestampftes Aluminium (s. Bronzefarben, Bd. **II**, 699), kostet nur den dritten bis vierten Teil von Magnesium.

Da Aluminiumschliff unter Zusatz geringer Mengen Öl poliert wird, muß er vor der Verarbeitung durch Extraktion mit Äther auf Fettgehalt untersucht werden, der 0,5% nicht übersteigen soll.

3. Magnesium liefert Feuerwerkssätze von blendendstem Weiß und größter Intensität.

4. Silicium oder Ferrosilicium sollen, mit Bariumsuperoxyd gemischt, gute weiße Leuchtsätze geben, z. B. 3 Tl. Ferrosilicium und 34 Tl. Bariumsuperoxyd. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß BaO_2 an der Luft allmählich CO_2 aufnimmt und unwirksam wird.

IV. Flammenfärbende Stoffe.

Zur Erzeugung gefärbter Flammen mischt man den Feuerwerkssätzen leicht vergasbare Salze flammenfärbender Metalle bei, in erster Linie solche der Alkalien und alkalischen Erden, sodann einige Kupfersalze.

1. Gelbes Licht. *a)* Natriumoxalat verdient vor den verschiedenen Natriumsalzen, die sämtlich die Flamme mehr oder weniger gelb färben, entschieden den Vorzug, da es leicht flüchtig und nicht hygroskopisch ist.

Zur Prüfung seiner Reinheit löst man es in destilliertem Wasser; es soll keinen Rückstand hinterlassen, und die Flüssigkeit soll neutral reagieren.

b) Natriumnitrat und *c)* Natriumcarbonat sind weniger zu empfehlen, da jenes sehr hygroskopisch, dieses schwerer flüchtig ist.

d) Kryolith (Natriumaluminiumfluorid) ist haltbar und feuchtigkeitsbeständig, aber von geringerer Farbwirkung.

2. Rotes Licht. *a)* Strontiumoxalat liefert von allen Strontiumverbindungen die schönste Rotfärbung der Flamme.

Es muß in kaltem Wasser fast vollkommen unlöslich sein und darf mit verdünnter Schwefelsäure nicht aufbrausen.

b) Strontiumnitrat steht dem vorgenannten Salz wenig nach.

c) Strontiumchlorat dient hauptsächlich zur Rotfärbung von Weingeistflammen.

d) Strontiumcarbonat ist wegen geringerer Flüchtigkeit weniger zu empfehlen.

e) Kreide ist ein billiges Ersatzmittel, das besonders neben lichtstarkem Grün verwendet werden kann.

3. Grünes Licht. *a)* Bariumnitrat, das schon als Sauerstoffträger eine Rolle spielte, wird auch zur Flammenfärbung benutzt, die aber nur gelbgrün ausfällt.

b) Bariumchlorat liefert eine schöne dunkelgrüne Flamme. Wie alle Chlorate, ist es vorsichtig zu behandeln.

c) Bariumcarbonat ist ein billiger Ersatzstoff von geringerer Wirksamkeit.

d) Kupferchlorid dient hauptsächlich zur Grünfärbung von Weingeistflammen, da heißere Flammen durch Kupfersalze blau gefärbt werden.

4. Blaues Licht. *a)* Basisches Kupfercarbonat (Bergblau, Kupferlasur) findet für blaue Flammenfärbung die ausgedehnteste Verwendung. Da Kupfersalze allgemein nur heiße Flammen blau färben, weniger heiße grün, so dürfen Feuerwerkskörper für blaues Licht keine krystallwasserhaltigen Salze enthalten, da das verdunstende Krystallwasser die Flamme zu sehr abkühlen würde.

b) Kupferammoniumnitrat und *c)* Kupferammoniumsulfat. Letzteres verdient wegen seiner Luftbeständigkeit den Vorzug.

5. Violettes Licht wird durch gleichzeitige Beimischung rot und blau färbender Salze erzielt.

V. Stoffe für Funkenfeuer.

Funkensprühende Flammen erzeugt man, indem man unter den aus fein gepulverten Materialien gemischten Satz gröbere Partikelchen mengt, die nicht mit verbrannt, sondern glühend ausgestoßen werden.

1. Rotgelbe Funken erzielt man durch Kohlestückchen. Diese werden aus gepulverter Kohle hergestellt, die mit einer Lösung von 10 Tl. Kalisalpeter und

5 Tl. Gummi arabicum in 100 Tl. Wasser angefeuchtet, zum Kuchen ausgewalzt und durch ein Sieb gedrückt wird.

2. Weiße Funken liefert Aluminiumgrieß, Magnesiumgrieß und Eisen in Form von Bohr- oder feinen Drehspänen; auch feinstes Stahlpulver gibt einen anhaltenden Funkenregen. Langstrahliges Funkenfeuer wird durch eine Mischung von feinstvermahlenem Porzellan mit Mehlpulver hervorgebracht.

3. Gefärbte Funken erzeugt man durch Feilspäne von Zink (bläulichweiß), Messing (blaßgrün) und Kupfer (blaugrün).

VI. Anderweitige Stoffe.

1. Quecksilberchlorür wird den Farbsätzen beigegeben, um den Flammen lebhafteren Glanz zu verleihen.

2. Milchzucker wird farbigen Sätzen als die Verbrennung verlangsamender Kohlenstoffträger zugesetzt.

3. Zischende Geräusche werden durch Zusatz einer Mischung von Kaliumnitrat und Kaliumpikrat erzielt.

4. Als Bindemittel dienen Schellack (s. o.), Gummi arabicum, Mastix und Dextrin.

VII. Bereitung der Feuerwerkssätze.

Aus der beschränkten Anzahl der vorgenannten Stoffe lassen sich, je nach dem erstrebten Zwecke, die Feuerwerkssätze in reicher Mannigfaltigkeit zusammenstellen. Die Materialien werden zunächst auf genügende Reinheit und Feinheit untersucht (auf einem Sieb von 300 Maschen je 1 cm^2 soll im allgemeinen kein Rückstand verbleiben). Hierauf erfolgt die Vermischung entweder von Hand auf glatten Tafeln, in Schalen aus Holz, Hartgummi oder Papiermasse mittels Pinsel, Holzspatel u. s. w. oder bei größeren Mengen in drehbaren Trommeln, die bei Herstellung besonders empfindlicher Mischungen hinter einer Schutzwand aufgestellt werden müssen. Die einzelnen Stoffe werden unter Berücksichtigung des *spez. Gew.* und der Gefährlichkeit nacheinander beigemischt. Alle Schwefelantimon-, Aluminium- und Magnesiumpulver oder Chlorate enthaltenden Mischungen dürfen nur in kleinen Mengen und unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellt werden; denn sie stellen zum größten Teil kräftige Sprengstoffe dar, die schon zu $^1/_2$—1 *kg*, in offener Schale in Brand gesteckt, sich bald so weit erhitzen, daß der Rest mit großer Gewalt explodiert. Praktisch mischt man daher die ungefährlicheren Bestandteile in größerer Menge zu Fundamentalsätzen zusammen und stellt durch Zugabe von leuchtenden oder färbenden Stoffen die besonderen Sätze in kleinerem Maßstabe her.

Der wichtigste Fundamentalsatz ist das unter „Explosivstoffe“ (Bd. IV, 738) näher beschriebene Schwarzpulver. Es wird als Kornpulver für Treib- und Ausstoßladungen und als Mehlpulver für Sätze und Zündungen verwendet. Letzteres braucht man nicht durch Mahlen des mühsam und kostspielig hergestellten Kornpulvers zu bereiten, sondern man verwendet die erste Mischung der Schwarzpulverbestandteile, den Pulversatz. Aus Schwarzpulversatz lassen sich mattere oder faulere Kohlensätze in beliebiger Abstufung durch Zugabe von 1—2% Kohle herstellen.

Als Ausgangsmaterial für eine große Anzahl weiterer Sätze dient ferner der Salpeterschwefel, bestehend aus 3 Tl. Kalisalpeter oder 4 Tl. Barytsalpeter und 1 Tl. Schwefel. Die Sätze für bunt gefärbte Flammen enthalten neben dem besonderen Farbkörper stets ein chlorsaures Salz; sie bedürfen dieses lebhafter sauerstoffabgebenden Mittels zur Erzielung der für die Vergasung der Farbkörper erforderlichen hohen Temperatur.

Nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über eine Anzahl der für die besonderen Zwecke möglichen Satzzusammenstellungen; von zwei ähnlichen Sätzen ist der erste der mattere.

Bestandteil	Sätze für Bengalfeuer			Treibsätze für Bränder		Funkensatz	Leuchtsätze für Lichter und Sterne													
	rot	grün	blau				weiß				gelb		rot	grün			blau		violett
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kaliumnitrat	–	–	–	60	–	32	60	–	–	–	–	20	–	–	–	–	15	–	–
Bariumnitrat	–	9,5	–	–	–	–	–	58	65	36	–	–	–	55,5	–	46	–	–	–
Kaliumchlorat	10	–	54,5	–	–	–	–	–	–	–	56	–	60,7	28	–	–	32	–	42
Kaliumperchlorat	–	–	–	–	–	–	–	–	–	36	–	40	–	–	–	23	–	47	–
Mehlpulver	–	–	–	–	73	32	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Kohle	–	–	18	25	27	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Schwefel	20	–	–	15	–	16	20	16	16	26	–	30	–	14	–	22	–	28	30
Schellack	–	9,5	–	–	–	–	–	–	–	–	14	–	7	–	–	–	–	2	–
Lampenschwarz	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,3	1	–	–	–	–	–
Schwefelantimon	–	–	–	–	–	–	20	–	–	2	–	–	–	–	11	9	–	–	–
Aluminium	–	–	–		–	–	–	26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Magnesium	–	–	–	–	–	–	–	–	19	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Natriumoxalat	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	30	10	–	–	–	–	–	–	–
Strontiumnitrat	70	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	18
Strontiumoxalat	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		22	–	–	–	–	–	–
Bariumchlorat	–	58	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	67	–	–	–	–
Bergblau	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	9	18	5
Kupferammonsulfat	–	–	27,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Eisenspäne	–	–	–	–	–	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Quecksilberchlorür	–	23	–	–		–	–	–	–	–	–	–	3	1,5	22	–	29	5	5
Milchzucker	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7	–	–	–	15	–	–

Die Herstellung von Feuerwerkskörpern aus den Sätzen kann in vielen Fällen von Hand erfolgen, indem z. B. die chlorathaltigen Sätze mit wässeriger Dextrin- oder alkoholischer Schellacklösung durchfeuchtet und zu Leuchtkugeln geformt werden. Soll gleichzeitig zur Regelung der Brenndauer eine Verdichtung des Satzes erfolgen, so werden die Leuchtsterne aus dem zu einem flachen Kuchen ausgewalzten Satzteig mittels Messingröhrchen ausgestochen und durch einen Holzstempel ausgestoßen. Nach diesem Verfahren kann man auch Körner aus bunten Sätzen für Funkenfeuer herstellen. Die Leuchtsterne werden zur besseren Zündungsübertragung in Mehlpulver gewälzt und getrocknet. Stärkeren Druck gibt man durch Pressen in einer Messingmatrize unter der Spindelpresse. Trocken zu verarbeitende Sätze werden in Papier- oder Zinkhülsen eingestopft oder zur Verdichtung eingeschlagen oder schließlich in Stahlmatrizen unter hydraulischen Pressen gepreßt.

VIII. Zündungen.

Die Zündungen dienen zur Übertragung eines genügend kräftigen Feuerstrahls auf den Feuerwerkskörper und sind zum Teil mit diesem fest verbunden, zum Teil werden sie zum „Anstecken" benutzt; die wichtigsten sind folgende:

1. Anfeuerungsteig ist mit Alkohol angerührtes Mehlpulver. Man knetet 1 *kg* Mehlpulver mit einer dickflüssigen Gummi-arabicum-Lösung durch und rührt dann mit 600—700 *cm*³ verdünntem Alkohol (3 : 1) an. Anfeuerung dient zum Herstellen von Zündfäden, zum Befestigen der Zündleitungen in den Brandlöchern der Feuerwerksstücke, zum Bestreichen schwer feuerfangender Leuchtkugeln u. s. w.

2. Zündfäden oder Stoppinen sind 3—6 fache Baumwollfäden, die durch 24stündiges Eintauchen dicht mit Anfeuerung bekleidet, dann mit Mehlpulver gepudert und getrocknet sind. Als Leitfeuer bei Feuerwerksstücken erhalten sie eine Papierumhüllung.

3. Lunten sind langsam verglimmende Hanfstricke, hergestellt durch 2tägiges Tränken mit einer Bleizuckerlösung (50 *g* Bleizucker auf 1 *kg* Hanfstrick, Flüssigkeit diesen gerade bedeckend).

4. Zündlichter geben einen kräftigeren Feuerstrahl als Stoppinen und Lunten. Es sind bis 50 *cm* lange und 1 *cm* weite Papierhülsen, die mit leicht verdichtetem Brandsatz gestopft sind (32 Tl. Kalisalpeter, 10 Tl. Schwefel, 3 Tl. Schwefelantimon, 55 Tl. Mehlpulver).

5. Pillenlichte dienen zum Anzünden großer Raketen. Es sind Zylinder von 4 *cm* Höhe und 1,5 *cm* Durchmesser aus etwa 14 *g* Brandsatz (63 Tl. Kalisalpeter, 21 Tl Schwefel und 16 Tl Mehlpulver), der mit einem Druck von 50 *Atm.* verdichtet wird. Am vorderen Ende des Pillenlichtes ist eine Zündpille eingesetzt (50 Tl. Kaliumchlorat, 30 Tl. Schwefelantimon, 20 Tl. Kornpulver), die durch ein vorgehaltenes Schloß mit kräftigem Schlagbolzen entzündet wird.

6. Zeit- oder Sicherheitszünder dienen zur Entzündung eines Feuerwerkskörpers nach Ablauf einer bestimmten Zeit. Es sind Pappröhrchen von ungefähr 6 *mm* Durchmesser, in die Kornpulver so fest eingeschlagen oder gepreßt ist, daß 1 *cm* des Zylinders in einer Sekunde abbrennt.

Durch Abschneiden eines Satzröhrchens von einigen Zentimetern erhält man einen Zünder von der entsprechenden Anzahl Sekunden Brenndauer.

7. Initialzündungen für Treib- und Sprengladungen im Heeres- und Bergwerksgebrauch sind Zündhütchen und Sprengkapseln (s. Explosivstoffe, Bd. IV, 152).

B. Lustfeuerwerkerei.

Aufgabe der Lustfeuerwerkerei ist die Anfertigung von Feuerwerkskörpern sowie ihre Vereinigung zu größeren Feuerwerksstücken und schließlich zu Feuerwerksschaustellungen.

I. Einfache Flammen.

1. Blitzlicht für photographische Aufnahmen bei Dunkelheit ist fast stets Magnesiumlicht. Das Blitzlichtpulver (z. B. 50 Tl. Magnesium und 50 Tl. Kalisalpeter oder 45 Tl. Magnesium und 55 Tl. Kaliumchlorat oder 30 Tl. Magnesium, 10 Tl. Schwefelantimon und 60 Tl. Kaliumchlorat) wird auf unverbrennlicher Unterlage mittels salpetergetränkten Papierstreifens entzündet (s. unter Photographie).

2. Theaterblitze erzielt man durch Einblasen von Lycopodium (s. d.) in eine Weingeistflamme.

3. Bengalisches Feuer wird durch Abbrennen der lose eingeschütteten Sätze in Blechpfannen erzeugt.

II. Feststehende Feuerwerkskörper.

1. Kanonenschläge, die gewöhnlich zur Einleitung eines größeren Feuerwerks dienen, werden durch Explosion von eingeschlossenem Schwarzpulver erzeugt. Das Pulver wird in eine beiderseits zugewürgte, mit Ton versetzte zylindrische Papphülse oder eine kubische Pappschachtel eingefüllt, das Gefäß mit mehreren Lagen dicker Schnur umwickelt und verleimt. Zur Entzündung dient eine lange Stoppine, die durch eine Bohrung in der Gefäßwandung bis in das Pulver geführt und im Brandloch mit Anfeuerung befestigt ist.

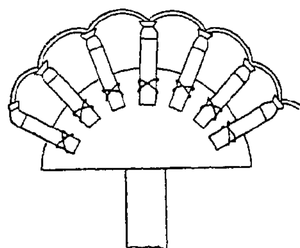


Abb. 189. Fächerartiger Bränder.

2. Bränder (Fontänen, Gold- und Silberregen) sind mit einem Funkensatz geladene, dickwandige Papphülsen. Die Hülse wird mit dem auf $^1/_3$ seiner Weite zugewürgten Ende auf einen Dorn gesetzt, mit Tonmehl, einem leicht entzündlichen Satz und dem Funken- oder Brillantsatz vollgeschlagen und durch Verkorken und Zuwürgen verschlossen. Die Stoppine wird in das Loch eingeführt, das der Dorn ausgespart hat, und mit Anfeuerung verstrichen. Sollen die Bränder mit Schlag endigen, so erhalten sie über dem Satz eine durchbohrte Schlagscheibe und darüber eine Schicht loses Kornpulver.

3. Zusammengesetzte Bränder ergeben eine große Anzahl verschiedenartiger Feuerwerksstücke, wie Fächer (Abb. 189), Sonnen, Glorien, Wasserfälle, Palmbäume, Mosaikfeuer u. s. w.

4. Römische Lichter (Abb. 190) stoßen abwechselnd Funkenfeuer und farbige Leuchtkugeln aus. Bis 50 *cm* lange und 2—3 *cm* weite Papphülsen werden an einem Ende zugewürgt oder durch einen Holzpfropfen *a* verschlossen und mit Ton *b* versetzt. Hierauf wird abwechselnd eine Kornpulverausstoßladung *c*, eine Leuchtkugel *d* und Funkensatz *e* eingestopft.

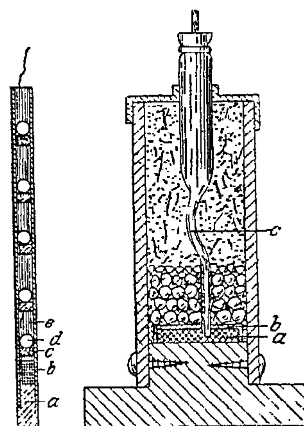


Abb. 190. Römisches Licht. Abb. 191. Feuertöpfe.

5. Fässer oder Töpfe (pots à feu) (Abb. 191) sind bis 20 *cm* weite und entsprechend starke Papphülsen, die mit einem kräftigen Holzboden fest verbunden sind.

Sie erhalten eine Schwarzpulverladung *a* ($^1/_{20}-{}^1/_{15}$ des auszustoßenden Gewichts), die durch einen Pappdeckel als Stoßboden *b* abgeschlossen wird. Dieser ist in der Mitte durchbohrt und auf der oberen Fläche mit Anfeuerung bestrichen. In die Bohrung ist eine Stoppine *c* eingesetzt, an die oben ein Bränder angeschlossen ist. Über den Stoßboden werden Leuchtkugeln oder Frösche (s. u.) oder Schwärmer gebracht; der übrige Hohlraum wird mit Sägespänen ausgefüllt und hierauf ein Pappdeckel aufgeleimt, der ein Loch für den Bränder hat. Diese Kästen sprühen also erst einen Funkenregen und stoßen zum Schluß Leuchtkugeln u. s. w. aus.

III. Feuerwerkskörper mit geradliniger Bewegung.

1. **Frösche** werden aus etwa 50 *cm* langen und $^1/_2$ *cm* weiten Papierhülsen gefertigt. Diese werden mit Mehlpulver gefüllt, in Längen von 5—6 *cm* im Zickzack geknifft und in der Mitte mit Bindfaden umschnürt. Beim Abbrennen schlägt der Feuerstrahl in den Kniffstellen durch und schleudert den Frosch jedesmal in entgegengesetzter Richtung fort.

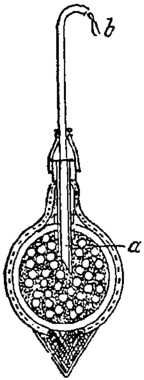


Abb. 192. Bomben nach FALBESONER.

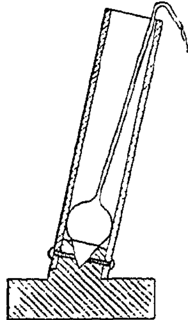


Abb. 193. Bombenmörser.

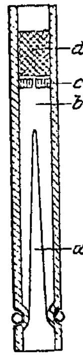


Abb. 194. Schnitt durch eine Rakete.



Abb. 195. Rakete.



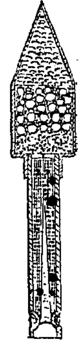


Abb. 196. Abb. 196*a*. Schnitt durch Raketen mit Schwärmern und Leuchtkugeln.

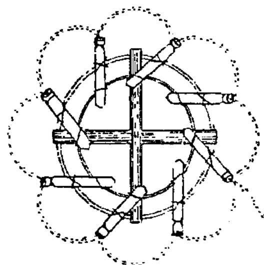
2. **Schwärmer** sind 10—12 *cm* lange, starkwandige Papphülsen, die mit scharfem Funkensatz und einer Schicht Kornpulver geladen sind. Durch das Brandloch am Satzende der Hülse wird eine Stoppine eingeführt und mit Anfeuerung befestigt. Nach dem Anzünden wird der Schwärmer in die Luft geschleudert, wo er Funkenfeuer sprüht und zurückschießend mit einem Knall zerplatzt. Kreiselnde Schwärmer werden auch am Satzende verschlossen und erhalten das Brandloch seitlich. Bringt man das Kornpulver in der Mitte der Hülse und den Funkensatz nach beiden Enden zu unter, so kann man zwei durch eine Stoppine verbundene Brandlöcher anbringen, in jeder Satzschicht eines. Durch beliebiges Versetzen dieser Brandlöcher gegeneinander (beide seitlich, aber um 90° oder um 180° gedreht, oder eines seitlich und eines am Ende der Hülse) erzielt man die mannigfachsten Kreisel- und Purzelbewegungen des Schwärmers.

3. **Bomben** (Abb. 192) sind kugelförmige Pappkörper bis zu 20 *cm* Durchmesser, die im unteren konischen Ansatz eine Treibladung ($^1/_{15}$ vom Gesamtgewicht) haben und aus Mörsern (Abb. 193) verschossen werden. Diese bestehen bei kleineren Kalibern aus starkwandigen Papphülsen, die mit einem Holzsockel fest verbunden sind; die größeren (10 *cm* Durchmesser) sind Metallmörser. Der aus 2 Hohlkugeln zusammengesetzte Bombenkörper wird mit Leuchtkugeln gefüllt; in ihn reicht ein Zeitzünder *a* (Abb. 192) hinein, der beim Anzünden der in die Treibladung führenden Stoppine *b* Feuer bekommt und so lang gewählt ist, daß die Bombe am höchsten Punkte ihrer Flugbahn zerplatzt und die Leuchtkugeln ausstößt.

4. Raketen sind mit einer stark verdichteten Treibladung gefüllte Papphülsen, bis etwa 40 *cm* lang, die, einen Feuerstrahl hinterlassend, 300—400 *m* hoch in die Luft steigen. Die Treibladung besteht aus feinkörnigem Schwarzpulver (74 Tl. Kalisalpeter, 10 Tl. Schwefel und 16 Tl. Kohle [25%ig]). Um die zum Emportreiben der Rakete erforderliche Menge Pulvergase zu erzeugen, erhält die Satzsäule eine Ausbohrung oder Seele *a* (Abb. 194), so daß die Verbrennung sich sogleich über eine große Oberfläche verbreitet. Zu diesem Zwecke wird die Raketenhülse über einen konischen Dorn in einen Stock eingesetzt, hierauf das Pulver ratenweise eingefüllt und mit kräftigen Schlägen verdichtet. Die Satzsäule wird höher geschlagen, als der Dorn ist, so daß den Schluß eine Satzschicht *b*, die Zehrung, bildet. Soll die Rakete mit einem Knall endigen, so wird auf die Zehrung eine durchbohrte Schlagscheibe *c* aus Pappe oder Holz gesetzt, hierauf loses Kornpulver *d* gefüllt und die Hülse zugewürgt. Die Entzündung der Raketen erfolgt wie bei den Brändern; ihre geradlinige Bewegung wird durch einen angebundenen, leichten Stab gesichert (Abb. 195). Sehr wirkungsvoll sind versetzte Raketen, deren Hülse oben offen bleibt und eine Haube trägt, die mit Schwärmern (Abb. 196), Leuchtkugeln (Abb. 196*a*) oder ähnlichem ausgefüllt ist. Auch ein Leuchtstern mit Fallschirm kann in der Raketenhaube untergebracht werden. Über der Schlagscheibe liegt eine Ausstoßladung, die am höchsten Punkte der Flugbahn die spitze Haubenkappe abstößt und die Schwärmer u. s. w. brennend auswirft.

IV. Feuerwerk mit drehender Bewegung.

Sich im Kreise drehende Feuerwerkskörper erhält man, indem man Bränder auf einer Scheibe befestigt und diese drehbar auf eine Achse setzt; durch den Rückstoß der ausströmenden Bränderflammen wird dann das ganze Feuerwerksstück gedreht. Auf diese Weise lassen sich Feuerräder mit einer beliebigen Anzahl von Brändern, sich drehende Sonnen (Abb. 197) oder größere Kombinationen, wie Windmühlen u. a. m., herstellen.


Abb. 197. Drehende Sonne.

V. Wasserfeuerwerk.

Ein Wasserfeuerwerk besteht, wie schon der Name sagt, aus Feuerwerksstücken, die auf dem Wasser abgebrannt werden, sich aber grundsätzlich von den bisher beschriebenen unterscheiden. So zeigt Abb. 198 einen Taucher, der aus einer Bränderhülse hergestellt ist. Diese hat als Schwimmvorrichtung einen konischen Hohlmantel aus gefirnißter Pappe bekommen und ist unten durch ein Gewicht beschwert. Die Ladung besteht abwechselnd aus Funkensatz und verdichtetem Schwarzpulver, so daß der Taucher zuerst einen Funkenregen auswirft, darauf durch den Pulverrückstoß untertaucht, wieder zum Vorschein kommt u. s. w. Durch eine ähnliche Schwimmvorrichtung lassen sich Fontänen, römische Lichter u. a. für Wasserfeuerwerk nutzbar machen.

VI. Tagesfeuerwerk.

Bei Tag veranstaltetes Feuerwerk kann natürlich nicht die glänzende Licht- und Farbenwirkung der bei Dunkelheit abgebrannten Feuerwerkskörper haben. Es kommen hauptsächlich Bomben zur Verwendung, die am höchsten Punkt ihrer Flugbahn zerplatzen und allerlei Figuren (Tiere, Kinder, Soldaten, tanzende Paare u. s. w.) ausstoßen. Diese sind als unten offene Hohlkörper aus Seidenpapier hergestellt, blasen sich, da der untere Rand beschwert ist, wie ein Luftballon auf und schweben lange Zeit in der Luft. Abb. 199 zeigt eine derartige Bombe von 10 *cm* Durchmesser, in deren konischem Ansatz *a* die Treibladung von 30 *g* Kornpulver

untergebracht ist. Ein Zeitzünder reicht in die Ausstoßladung *b* (10 *g*), die am höchsten Punkt der Flugbahn entzündet wird und eine Kugel *c* auswirft, deren beide Schalen auseinanderfallen und die Papierfigur von etwa 1 *m* Höhe und $^3/_4$ *m* Durchmesser freigeben. Solche Bomben haben bis zu 20 *cm* Durchmesser und werden aus Mörsern (Abb. 193) verschossen.

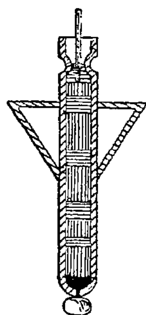


Abb. 198. Taucher

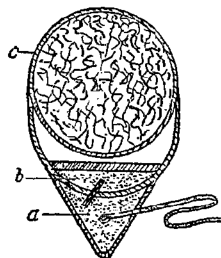


Abb. 199. Bombe für Tagesfeuerwerk.

VII. Zimmer- und Scherzfeuerwerk.

Für Verwendung im Zimmer bestimmte Feuerwerksstücke unterscheiden sich im allgemeinen von den bisher beschriebenen nicht wesentlich; sie sind nur von erheblich kleinerem Kaliber. Es gibt also auch hier Kanonenschläge, Goldregen, Bomben, römische Lichter, Frösche, Sonnen u. s. w. Auch das Tagesfeuerwerk läßt sich der Verwendung im Zimmer anpassen.

In ihrer Wirkung dem in Hülsen geladenen Silberregen ähnlich, jedoch billiger herzustellen und leichter zu handhaben sind die Wunderkerzen, die einen beliebten Christbaumschmuck darstellen. Es sind 10—20 *cm* lange Drähte, die auf etwa $^2/_3$ ihrer Länge mit mattem Funkensatz bestrichen sind. Dieser wird z. B. aus 55 Tl. Bariumnitrat, 5 Tl. Aluminiumpulver, 25 Tl. Eisenfeile und 15 Tl. Dextrin gemengt und mit Wasser zu einem zähen Brei angerührt. Nach dem Anzünden sprühen die Wunderkerzen einen weißen Funkenregen.

Zum Zimmerfeuerwerk gehören schließlich noch Pharaoschlangen und Vulkane. Dies sind zylindrische oder kegelförmige, mit Quecksilberrhodanür gefüllte Stanniolpatronen, die nach dem Anzünden eine graue, schlangenförmig sich aufblähende Asche ausstoßen. Derartige Patronen finden auch bei den bekannten Choleramännchen oder Hinterladern Verwendung. Da sich bei der Verbrennung des Rhodanquecksilbers unter anderm Quecksilber und Schwefelkohlenstoff entwickeln, so sind die mit ihm hergestellten Scherzartikel mit größter Vorsicht zu verwenden, wenn sie nicht eine recht gesundheitsschädliche Wirkung ausüben sollen. Eine ähnliche schlangenförmig aufgeblähte Asche geben Patronen aus einem Gemenge von 50 Tl. Zucker mit 30 Tl. Kaliumbichromat und 10 Tl. Kalisalpeter, die mit Perubalsam zu einer zähen Paste angerührt und gleichfalls in Stanniol eingehüllt werden. Der auf Kosten des Chromat-Nitrat-Sauerstoffs unvollkommen verbrennende Zucker liefert eine sehr voluminöse Kohle, die durch die gasförmigen Verbrennungsprodukte noch weiter aufgebläht wird.

Der Knallapparat der Knallbonbons wird aus zwei schmalen Papierstreifen hergestellt, die an einem Ende etwa 2 *cm* weit mit Leim bestrichen und mit Glaspulver bestreut werden. Nach dem Trocknen bringt man hinter den Glasbelag des einen Streifens etwa 0,002—0,003 *g* Knallsilber, legt beide Streifen mit den bestrichenen Seiten so aufeinander, daß das Knallsilber beiderseits von dem Glaspulver begrenzt ist, und umwickelt mit Papier. Beim Abziehen muß einer der beiden Glaspulverbelege über das Knallsilber streifen und es zur Detonation bringen.

Krawallkörner oder Radauplätzchen werden auf den Boden gestreut und detonieren beim Darauftreten. Sie sind aus einem Gemisch von Phosphor und Kaliumchlorat mit einem Bindemittel (Gummi arabicum, Tragant) zu Blättchen geformt.

Knallerbsen detonieren, wenn man sie auf den Boden wirft. Es sind Seidenpapierhülsen, mit 0,002 *g* Knallquecksilber (oder Silber- und Quecksilberfulminat zu gleichen Teilen) belegt, mit 3—4 Kieselsteinchen gefüllt und zusammengedreht.

Zündblättchen (Amorces) enthalten 0,004—0,005 *g* Knallsatz zwischen roten Papierstreifen. Der Satz besteht aus 76% Kaliumchlorat, 10% Phosphor, 10% Schwefelantimon und 4% Schwefel.

Eine ähnliche, etwas kräftigere Wirkung hat der Knallkork oder Knallfix. Dieser besteht aus einer einseitig geschlossenen Messingröhre, in die ein beweglicher Nadelbolzen mit der Spitze nach dem offenen Ende zu und hierauf eine Spiralfeder eingeschoben ist. Den Abschluß bildet ein Korken, der am inneren Ende 4—5 *mm* tief und etwa 6 *mm* weit angebohrt ist. Diese Bohrung wird zu $^2/_3$ mit einer Knallsatzpille aus Phosphor, Kaliumchlorat und Gummi arabicum gefüllt. Führt man mit der Hülse eine kräftige Rückstoßbewegung aus, so drückt der Nadelbolzen die Spiralfeder zusammen, die Satzpille wird von der Nadel angestochen und detoniert mit lautem Knall.

VIII. Fackeln.

Zur Herstellung von Fackeln (für Fackelzüge) werden starke Bindfäden, am besten Zuckerhutschnüre, in einer 10 %igen Salpeterlösung getränkt und nach dem Trocknen spiralförmig um das obere Ende eines fingerdicken Holzstabes gewickelt. Hierauf wird der Stab wiederholt in eine Mischung von 75 Tl. Fichtenharz, 10 Tl. Terpentin und 15 Tl. Schwefel getaucht, bis er etwa $2^1/_2$ *cm* Durchmesser hat, und schließlich durch Rollen zwischen 2 Brettern zylindrisch gemacht.

C. Ernst- und Kriegsfeuerwerkerei.

Das Gebiet der Ernstfeuerwerkerei ist beschränkt; es umfaßt die Herstellung der Magnesium-Leucht- und Signalfackeln und der Knallsignale für die Eisenbahn, Feuerwehr u. s. w. und der Rettungsraketen für Schiffbrüchige. Zu erwähnen ist noch die Zündschnur, die jedoch als Gegenstand der Kriegsfeuerwerkerei behandelt wird.

1. Magnesiumfackeln (Abb. 200) bestehen aus einer 55 *cm* langen und 3 *cm* weiten Zinkhülse mit eingelötetem Zwischenboden *a*, in deren längeren Teil *b* (50 *cm*) der Leuchtsatz eingestopft und in deren kürzeren Teil *c* ein Stab gesteckt wird; als oberer Abschluß wird ein Korkpfropfen *d* aufgesetzt. Zum Anzünden dient ein Pillenlicht. Die Brenndauer der Fackeln beträgt etwa 12'. Zur Beleuchtung dienen weiße, für besondere Signale rote Fackeln. Die Zusammensetzung des Leuchtsatzes ist folgende:

Weiß. Bariumnitrat 76%, Magnesiumpulver 12%, Schellack 4%, Kolophonium 8%. Rot. Strontiumnitrat 78%, Strontiumchlorat 3%, Magnesiumpulver 3%, Schellack 8%, Kolophonium 8%.

2. Als Knallsignale dienen Chlorat- oder Perchloratmischungen in dünnen Blech- oder Celluloidbüchsen. Ein vorgelegter empfindlicher Satz kommt unter den Lokomotivrädern zur Entzündung.

3. Rettungsraketen dienen dazu, über ein gestrandetes Schiff eine Leine hinwegzuschießen, an der dann ein kräftigeres Tau zur Personenbeförderung u. s. w. nachgezogen werden kann (Abb. 201).

In eine Kupferhülse *a* von 8 *cm* lichter Weite sind 4 *kg* feinkörniges Raketenpulver in einzelnen Portionen unter einer hydraulischen Presse mit 100—120 *Atm.* Druck eingepreßt. Da bei diesen Drucken ein Pressen über dem Dorn nicht gut möglich ist, wird die Seele nachträglich ausgebohrt (s. Abb. 201). Durch eine Stabgabel *b* ist an der Raketenhülse ein Holzstab befestigt, der an einer Kette das von einer Rolle ablaufende Seil trägt. Das Gleichgewicht wird durch die Vorderbeschwerung *c* gesichert, eine massive gußeiserne Kappe. Die fertige Rakete wiegt mit allem Zubehör 30 *kg* und fliegt etwa 420 *m* weit. Eine einfacher gebaute Rakete von 5 *cm* Hülsendurchmesser hat eine Flugweite von etwa 300 *m*. — Ob Raketen sich zum Antrieb terrestrischer oder kosmischer Beförderungsmittel eignen, muß erst die Zukunft lehren.

Die Kriegsfeuerwerkerei umfaßt im weitesten Sinne die Herstellung der gesamten Munition mit Einschluß der Zündungen für Waffen und Geschosse und der besonderen Kriegsfeuer; im engeren Sinne des Begriffs Feuerwerkerei sind hier jedoch nur die Leucht- und Signalmittel und die Zündschnüre, Flammenwerfer und Rauchentwickler zu behandeln.

1. Signalraketen. Zur Geländebeleuchtung ist die Rakete durch den Scheinwerfer vollständig verdrängt worden; sie dient nur noch in kleineren Abmessungen zu Signalzwecken. Diese Signalraketen (Abb. 202) bestehen aus einer 3,5-*cm*-Kupfer-

hülse mit Pulverladung und ausgebohrter Seele, der mit Leuchtkugeln ausgesetzten Haube und der Stabgabel mit Stab. Die innere Einrichtung zeigt in vergrößertem Maßstabe Abb. 203; durch ein Pillenlicht wird der Zeitzünder *a* entzündet, durch diesen die Treibladung *b*. Nach Abbrennen der Zehrung *c* gerät der zweite Zeitzünder *d* in Brand. Dieser entzündet schließlich die Leuchtsterne, die die Spitzkappe abstoßen und brennend herabfallen.

2. Leucht- und Signalpatronen. Zur schnellen Beleuchtung kleiner Geländeabschnitte dienen Leuchtpatronen. Dies sind Messing- oder Papphülsen (ähnlich den Jagdpatronen) von 2,5 *cm* lichter Weite (Kaliber 4), die mit 2–3 *g* Pulver und einem Leuchtstern aus stark komprimiertem Aluminium- oder seltener Magnesiumleuchtsatz geladen und aus besonderen Pistolen verschossen werden. Für Signalzwecke dienen Patronen mit farbigen Leuchtsternen.

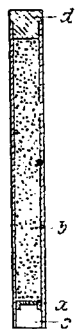


Abb. 200. Schnitt durch eine Magnesiumfackel.

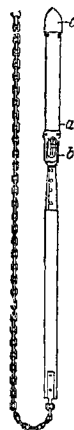


Abb. 201. Rettungsrakete.



Abb. 202. Signalrakete.

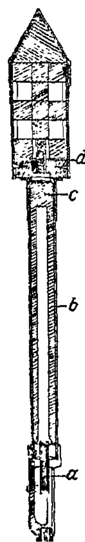


Abb. 203. Schnitt durch eine Signalrakete.

3. Die Sicherheitszündschnur wurde 1831 von Bickford erfunden und besteht aus einer Seele von langsam brennendem, feinkörnigem Schwarzpulver, das durch einen aus Fäden gesponnenen Schlauch zusammengehalten wird (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 5, 87, 107, 130, 140, 168 [1910]). Der Name besagt, daß die Zündschnur so langsam verbrennt, daß man nach dem Anzünden eines entsprechend langen Stückes genügend Zeit hat, sich in Sicherheit zu bringen, ehe das Feuer auf die Sprengladung übertragen wird, und daß die Verbrennung nicht auf andere, seitlich in geringem Abstand liegende Zündschnüre übergreift (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 8, 105 [1913]). Verwendung findet die Sicherheitszündschnur hauptsächlich bei Sprengungen mit brisanten Sprengstoffen unter Vermittlung einer Sprengkapsel; sie ist also nicht lediglich für kriegerische Zwecke bestimmt, sondern wird in ausgedehntem Maße auch in Bergwerken, Steinbrüchen, Tongruben u. s. w. angewendet. Um ein Versagen der Zündschnur bei Regen und in feuchtem Boden zu vermeiden und sie gegen Beschädigungen widerstandsfähiger zu machen, wird sie mit einer Teermischung imprägniert. Soll sie zu Sprengungen unter Wasser verwendet oder in nassem Boden verlegt werden, so erhält sie über der Teerung noch einen nahtlosen Guttaperchaüberzug.

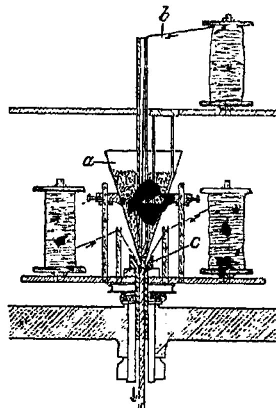


Abb. 204. Schema für die Herstellung von Zündschnüren.

Die Herstellung der Sicherheitszündschnur verläuft folgendermaßen: Das zur Umspinnung der Pulverseele dienende Jutegarn muß zunächst entfettet werden, da es etwa 2,5% Fett enthält. Dieses würde die Brennzeit des Pulvers zunächst erheblich verlängern und schon nach 2–3 Monaten sein vollständiges Verderben verursachen. Die Garnpuppen werden daher 12h bei 70° mit einer Seifenlösung (8 *kg* Seife und 50 *l* Wasser auf 10 *kg* Garn) ausgelaugt und dann je 1 · 2h mit einer 1%igen Sodalösung und mit klarem Wasser gekocht. Das gespülte und getrocknete Garn darf höchstens noch 0,3% Fett enthalten (durch Ausziehen mit Äther ermittelt). Das so vorbereitete Garn wird auf Haspeln gespannt und auf einer Spulmaschine auf Spulen gewickelt.

Der Spinnvorgang wird durch Abb. 204 veranschaulicht. Aus dem Trichter *a* wird das Zündschnurpulver durch den Nähbaumwollseelenfaden *b* in gleichmäßigem Strom mitgenommen und von den durch die Düse *c* eingeführten Fäden des unteren Spulentellers umsponnen. Die von der Spinnmaschine unten ablaufende Schnur wird auf einer Haspel aufgenommen und von dieser aus durch ein Teerbad, das ähnlich angeordnet ist wie die Imprägnierpfanne (Bd. I, 645, Abb. 197), geschickt. Dieses besteht aus 1 Tl. Teer, 5 Tl. Kienpech und 1 Tl. Kolophonium und wird in einer doppelwandigen Wanne durch Dampf auf 100° erhitzt. Die Schnur verläßt das Bad durch eine Abstreichdüse und wird von hier in die Guttaperchapresse geführt. Diese ist ein aufrechtstehender, doppelwandiger Gußeisenzylinder, der auf 60–70° erwärmt wird. In ihm wird durch Schraubenspindel ein Stempel herabgedrückt, der die Guttapercha um die Schnur preßt und sie allmählich in dem Maße nachdrückt, wie sie mit der Schnur die Abstreichdüse verläßt. Vor dem Einbringen in den Preßzylinder wird die Guttapercha in einem besonderen Apparat 20' bei 50–60° zwischen Riffelwalzen durchgeknetet. Abb. 205 zeigt den untersten Teil des von dem Dampfmantel *a* umgebenen Zylinders und den Preßkopf *b*. Die Schnur wird durch den Steg *c* eingeführt; die Guttapercha preßt sich durch das Einsatzstück *d* hindurch und umhüllt die Schnur an der Stelle *e*; der Überschuß wird durch die Düse *f* abgestreift. Die Schnur hat nunmehr einen Durchmesser von 5,6 *mm*, der Guttaperchamantel eine Dicke von 0,4 *mm*. Kurz nach dem Austritt aus der Presse wird die Zündschnur noch auf etwa 25 *m* durch kaltes Wasser geführt, damit der Überzug erhärtet, und ist dann gebrauchsfertig.

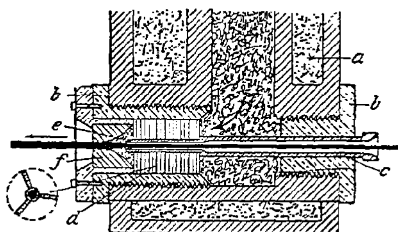


Abb. 205. Schema für das Überziehen der Zündschnur mit Guttapercha.

Nach einem anderen Verfahren wird die Zündschnur mittels allmählich vergrößerter Düsen durch eine Reihe doppelwandiger gußeiserner Pfannen gezogen, in denen die Guttapercha durch gespannten Dampf vollständig verflüssigt wird. Die Schalen sind in Abständen von mehreren Metern hintereinander angeordnet, so daß der sich allmählich verstärkende Guttaperchaüberzug immer wieder erhärten kann.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit der Guttaperchazündschnur beträgt ungefähr 1 *cm* in 1''. Sie wird in erster Linie durch die Beschaffenheit des Pulvers bedingt, das aus 79% Kalisalpeter, 14% Schwefel und 7% Kohle besteht, 0,15–0,45 *mm* Korngröße und 1–1,5% Feuchtigkeit hat. Sehr wichtig für sicheres Wirken der Zündschnur ist, daß das Pulver eine ununterbrochen dichte Säule bildet; denn sobald Hohlräume auftreten, schlägt das Feuer an diesen Stellen schneller durch, und die Verbrennungsgeschwindigkeit kann sich bis zur Verpuffung steigern. Solche Fehler können ihren Grund in mangelhafter Fertigung haben, aber auch durch unsachgemäße Behandlung des Fabrikats (oftmaliges Brechen, starkes Pressen und Schlagen) entstanden sein. Man kann durch Schlagen mit einem Hammer die Pulversäule derart lockern, daß die Zündschnur verpufft, anstatt gleichmäßig langsam fortzubrennen, wodurch natürlich ihre „Sicherheit" hinfällig wird. Von großem Einfluß auf die Verbrennungsgeschwindigkeit ist ferner Druck und Temperatur (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 7, 285, 305, 362 [1912]). Dies ist von besonderer Wichtigkeit für die Verwendung von Sicherheitszündschnur in stark verdämmten Bohrlöchern. Die Verbrennungsgase der Schnur können hier nicht ungehindert entweichen und üben einen ständig zunehmenden Druck auf sie aus, der deutlich beschleunigend auf die Verbrennungsgeschwindigkeit wirkt, die sich nach besonderen Versuchen (l. c.) in Sand um 20–30%, in feuchtem Ton sogar um 59% steigert. Erhebliche Temperaturerhöhung bewirkt, daß die Imprägnierungsmasse erweicht und capillar bis in die Pulverseele gesaugt wird, wodurch die Verbrennung zunächst verlangsamt und allmählich das Pulver vollkommen verdorben wird, wie beim Verspinnen fetthaltigen Garnes. Starke Abkühlung beschleunigt zunächst die Verbrennungsgeschwindigkeit, indem sich die Imprägnierungsmasse zusammenzieht und sich hierdurch der Druck auf die Pulverseele erhöht. Allmählich wird aber die entgegengesetzte Wirkung erreicht, indem die Umhüllung spröde wird und schon bei geringem Druck abblättert, so daß die entweichenden Verbrennungsgase kaum noch Widerstand finden.

Einen vollwertigen Ersatz für die Guttapercha als Zündschnurüberzug bietet die Acetylcellulose. Eingehende Versuche haben gezeigt, daß sie einen gegen Feuchtigkeit, mechanische Beanspruchung und extreme Temperaturen äußerst widerstands-

fähigen Überzug liefert und daß mit ihr hergestellte Zündschnur im übrigen die gleichen Eigenschaften hat wie Guttaperchazündschnur.

4. Schnellzündschnur dient in erster Linie militärischen Zwecken zur Entzündung von Minen, aber auch zur möglichst gleichzeitigen Entzündung mehrerer Sprengladungen von einem Punkt aus, wenn man hierfür nicht die elektrische Zündung vorzieht. Nach den bei der Sicherheitszündschnur gemachten Ausführungen erhält man eine schnellbrennende Zündschnur, wenn man die Pulversäule so locker gestaltet, daß der Feuerstrahl glatt durchschlagen kann.

Nach diesem Grundsatz stellt man Schnellzündschnur von 150—200 *m* Brenngeschwindigkeit in der Sekunde folgendermaßen her: Doppelte, lose Baumwollfäden (Lichtgarn) werden 24^h in Anfeuerungsmasse getaucht, getrocknet, darauf nochmals 24^h in frische, mit Gummi arabicum versetzte Masse getaucht und mit Mehlpulver gepudert. Je drei solcher Doppelfäden bilden die Seele der Schnellzündschnur; sie werden in eine Klöppelmaschine geschickt, die einen Wachstuchstreifen umfaltet und eine Baumwollgarnumspinnung aufbringt. Hierauf wird die Schnur in Gummimasse wasserdicht eingehüllt, ähnlich wie die Guttaperchazündschnur in Guttapercha, nur daß bei der weicheren Gummimasse eine Schneckenförderung an Stelle des Preßstempels genügt. Zum Schluß wird die Schnellzündschnur mit feinem Bindfaden umklöppelt, unter dem zum Schutz gegen Zerreißen 8 Längsfäden eingelegt sind.

Neben Schnellzündschnur mit Schwarzpulverseele werden sog. detonierende Zündschnüre mit 5000—7000 *m* Brenngeschwindigkeit hergestellt. Man füllt z. B. geschmolzenes Trinitrotoluol in ein Blei- oder Zinnrohr und walzt dieses dann aus. Diese Zündschnüre sind jedoch sehr schwer, empfindlich gegen Knickung und bei Verwendung von Zinn nicht kältebeständig. Besser bewährt haben sich umsponnene Zündschnüre mit einer Seele von Knallquecksilber, das durch Zusatz von 20% Paraffin unempfindlich gemacht worden ist (Österreich). Auch Pikrinsäure (Frankreich) und andere Nitroverbindungen (Tetranitropentaerythrit, Trinitrophenylnitramin u. ä.) haben hierfür Verwendung gefunden.

5. Die Flammenwerfer schleudern brennende Massen, meist durch eine Zündvorrichtung in Brand gesetzte Flüssigkeiten, in die feindlichen Stellungen. Verwandt werden hierfür leichtentzündliche Kohlenwasserstoffe, Lösungen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, von Schießbaumwolle in Äther u. ä. Dem gleichen Zwecke dient auch die Brandröhre, eine 5-*cm*-Raketenhülse, die unter 80 *Atm.* Druck mit 1,7 *kg* Brandsatz (80 Tl. Mehlpulver und 20 Tl. Schwefel) geladen und mit einem Zünder versehen ist, nach dessen Betätigung sie geworfen oder an einer langen Stange vorgebracht werden kann.

Neuere Patente. Fackeln: *D. R. P.* 360 275, 364 803. Flammenwerfer: *D. R. P.* 310 148. Lunte: *D. R. P.* 295 798. Rauchentwickler: *D. R. P.* 288 959, 312 310, 340 779, 378 780, 443 901; *A. P.* 1 377 533. Zündschnüre: *D. R. P.* 336 280, 340 302, 373 348, 380 827, 381 258, 385 211, 414 722; *Schw. P.* 76097. Detonierende Zündschnüre: *D. R. P.* 336 280, 341 177; *A. P.* 1 341 705, *E. P.* 150 678, 165 325; *F. P.* 517 609.

Literatur: A. BUJARD, Leitfaden der Pyrotechnik. Stuttgart 1899; Die Feuerwerkerei. Berlin-Leipzig 1912. — W. CONGREVE, Abhandlung über die allgemeinen Grundsätze, die Kräfte und die Leichtigkeit der Anwendung des CONGREVEschen Raketensystems. Weimar 1829. — A. ESCHENBACHER (A. VANDROVEZ), Die Feuerwerkerei. Wien-Leipzig 1925. — H. FALBESONER, Lustfeuerwerkerei für Berufsfeuerwerker und Liebhaber. Wien-Leipzig 1909. — K. GELINOSHEIM, Die moderne Kunstfeuerwerkerei. Stuttgart 1913. — J. HARTMANN, Praktischer Unterricht in der Feuerwerkskunst nach RUGGIERI. Quedlinburg-Leipzig 1832. — H. KAST, Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe. — F. S. MEYER, Die Feuerwerkerei als Liebhaberkunst. Leipzig 1898. — v. NIDA, Lustfeuerwerkerei. Leipzig 1883. — A. PIRKER, Die vornehme Kunstfeuerwerkerei. Klagenfurt 1892. — WEBSKY, Lustfeuerwerkerei. Wien 1891. *Kurt Utescher.*

Fibrin s. Bd. IV, 362.

Fibrolysin (*Merck*). Doppelverbindung aus 2 *Mol.* Thiosinamin und 1 *Mol.* Natriumsalicylat. Dargestellt nach *D. R. P.* 163 804 aus den Komponenten. Weißes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, nur in Ampullen haltbar, zur intramuskulären Injektion. Anwendung als narbenerweichendes Mittel. *Dohrn.*

Filmaron (*Boehringer*) ist eine aus dem Filixextrakt hergestellte amorphe Säure, die bei etwa 60° schmilzt. Soll die Trägerin des wirksamen Filixextraktes sein. Helles, bräunlichgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Anwendung als Wurmmittel, in 10%iger ricinusöliger Lösung. Auch Filmaronbandwurmmittel in Kapseln. *Dohrn.*

Filmfabrikation. Unter Film versteht man heute eigentlich nur den fertigen, mit Bildern bedeckten kinematographischen Film. Alle Zwischenzustände des Films und alle Filme für andere als kinematographische Verwendungszwecke haben zusätzliche Bezeichnungen. In der kinematographischen Industrie heißt der noch lichtempfindliche, unbelichtete Film Rohfilm. Er hat die Form eines Bandes, dessen Breite normalerweise 35 *mm* ist (Normalfilm), die aber auch 16 *mm* (Schmalfilm) und 9 *mm* (Kleinfilm) betragen kann. Der Rohfilm teilt sich wieder in die beiden Hauptformen des Negativfilms und des Positivfilms. Zwischenformen zwischen diesen sind der Umkehrfilm und der Dublfilm. Die Filmbezeichnungen für nichtkinematographische Verwendungszwecke sind ebenfalls im Laufe der Zeit sehr mannigfaltig geworden. Man unterscheidet „Rollfilme", „Packfilme", „Blattfilme", dabei insbesondere bei den letzteren nach dem Verwendungszweck „Porträtfilme", „Röntgenfilme", „Tiefdruckfilme", „Diapositivfilme", „Opalfilme" und noch andere.

Der Träger der lichtempfindlichen Emulsion ist auch heute noch fast ausschließlich eine Folie aus Celluloid, deren Dicke je nach der Filmsorte zwischen 0,08 *mm* und 0,22 *mm* schwankt. Im allgemeinen werden völlig klare und farblose Folien angewendet; doch kommen für Sonderzwecke auch milchglasartig getrübte oder auf der Rückseite mattierte oder auch in der Masse gefärbte Folien zur Verwendung. Bei einer kleinen Zahl von Filmen besteht die Folie nicht aus Celluloid, sondern aus einer celluloidartigen Masse mit Acetylcellulose als Hauptbestandteil, u. zw. in den Fällen, wo die Feuergefährlichkeit des Celluloids dies bedingt. Die Bezeichnung für die Emulsionsunterlage ist Filmfolie, mit den Unterbezeichnungen Nitrofolie für die Folie aus Celluloid, Acetatfolie für die Folie mit Celluloseacetat als Hauptbestandteil.

Neuerdings wird auch wieder der Versuch gemacht, an Stelle von Folien aus Celluloseestern solche aus Viscose zu verwenden. Auch die Versuche, die Filmfolie durch eine undurchscheinende oder eine durchscheinende Papierunterlage zu ersetzen, werden immer noch fortgesetzt, ohne aber bislang zu wesentlichen technischen Erfolgen zu führen. Alle anderen Versuche, das Celluloid der Filmfolien durch andere Materialien zu ersetzen, wobei insbesonders die durchsichtige und leicht in Folienform zu bringende Gelatine bevorzugt wurde, sind praktisch verlassen, da die Erzeugnisse den sehr hohen Anforderungen an die Haltbarkeit und mechanische Festigkeit der Filme nicht entfernt entsprechen konnten. Einige Aussichten für praktische Verwendbarkeit bieten in der Zukunft dagegen vielleicht die den Celluloseestern verwandten Celluloseäther.

Die Herstellung der Filmfolien hat sich, wie vorausgeschickt werden soll, im Grunde gegen früher sehr vereinfacht. Es werden nur noch gegossene Folien nach dem sog. nassen Verfahren fabriziert. Aus ebenen Celluloidblöcken gehobelte Blätter oder kürzere Bänder bzw. aus zylindrischen Blöcken durch Abschälen gewonnene lange Bänder haben sich durchaus nicht bewährt, weil sich bei der Weiterverarbeitung die durch Polieren beseitigten Schnittriefen immer wieder zeigten. Außerdem entsprach auch die mechanische Festigkeit der zum Schneiden bestgeeigneten Celluloidsorten den Anforderungen an Filme nicht; es ließen sich die vortrefflichen Eigenschaften gegossener Filmfolien damit nicht erreichen. Auch zahlreiche Sonderverfahren zur Herstellung gegossener Filme haben sich auf die Dauer nicht bewährt und haben nur historisches Interesse – viele auch das nicht einmal – und können in einer ernsthaften technischen Beschreibung der Filmfabrikation füglich übergangen werden.

Die Rohfilmfabrikation, auf die sich die folgende Beschreibung im wesentlichen beschränkt, zerfällt in drei große, technisch recht verschiedene Abschnitte:

1. in die Herstellung der Celluloseester;
2. in das Gießen der Filmfolie;
3. in die Aufbringung der lichtempfindlichen Schicht und das Fertigmachen des Rohfilms.

Der erste Abschnitt wird hier nicht noch einmal behandelt, da er in den Beiträgen Celluloid, Bd. III, 120, und Acetylcellulose, Bd. I, 116, behandelt ist, auf die verwiesen wird.

Filmfolienfabrikation. Celluloid ist eine feste Lösung von Kollodiumwolle in Campher oder von Campher in Kollodiumwolle. Kollodiumwollen sind Nitrocellulosen, welche sich in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther zu hochprozentigen Lösungen völlig klar lösen lassen. Im allgemeinen ist der Stickstoffgehalt der Kollodiumwollen etwas geringer als der der Schießbaumwollen, die einen *N*-Gehalt über 13% haben können. Der Stickstoffgehalt von Kollodiumwollen schwankt zwischen 11,5% und 12,5%, wenn sie zur Fabrikation von Celluloidfilm brauchbar sind. Im allgemeinen gelten die höher nitrierten Sorten für die mechanisch festeren. Man kann diese leichter verwenden, wenn man nicht Äther-Alkohol, sondern Essigäther oder Essigäther-Aceton oder reines Aceton als Lösungsmittel nimmt. Während aber Celluloid für andere technische Zwecke einen Camphergehalt von wenigstens 25% hat, geht man bei Foliencelluloid nicht über 15% hinaus. Celluloid wird ja auch sonst nicht erzeugt durch Verdunstenlassen einer Lösung von Kollodiumwolle und Campher in einem Lösungsmittel, sondern durch Zusammenkneten von Kollodiumwolle, Campher und wenig Alkohol in der Wärme. In der Filmfolienfabrikation geht man nicht von einem solchen fertigen Celluloid aus, sondern man löst zuerst den Campher in einer verhältnismäßig sehr großen Menge Lösungsmittel und gibt dann die Kollodiumwolle zu, so daß man dick-, aber klarflüssige Lösungen mit einem Nitrocellulosegehalt von etwa 20% erhält.

Die Anforderungen an die Beschaffenheit der Kollodiumwolle sind sehr hoch. Sie muß sich völlig und vollkommen klar im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch lösen; niedrig nitrierte, schwerlösliche Anteile in irgend nennenswerter Menge lassen sich durch Filtration nicht gehörig entfernen. Die Wolle muß von sehr guter Weiße sein, da gelbe Filmfolien nicht beliebt sind und ein Tönen mit Blau, wie für viele Celluloidartikel üblich, nicht angängig erscheint. Schlecht stabilisierte Wollen kommen schon deswegen nicht in Frage, weil sie dünnflüssige Lösungen und brüchige Folien geben würden. Wie weit sie auch die Emulsionseigenschaften des lichtempfindlichen Films schädigen würden, ist nicht genau klargestellt. Aber man darf annehmen, daß nur gute Nitrocellulosen haltbare Filme geben. Empfindlichkeitsrückgang und insbesonders maserige Zersetzung der Emulsion beim Lagern der Rohfilme dürften die Folgen einer schlecht stabilisierten Nitrocellulose sein.

Die größeren Rohfilmfabriken stellen sich ihre Kollodiumwollen selbst her. Sie verarbeiten diese unmittelbar, wie sie aus den Trockenzentrifugen kommen. Kleinere Rohfilmfabriken beziehen die Kollodiumwollen in wasserfeuchtem oder in alkoholfeuchtem Zustande in mit Zinkblech ausgeschlagenen Holzkisten, und sie stellen nur die Lösungen daraus selbst her. Es gibt auch eine größere Zahl von Rohfilmfabriken, welche nur den dritten Abschnitt der Fabrikation vornehmen und die Folien in Form von Rollen von 54 *cm* Breite und 125 *m* bzw. 250 *m* Länge von besonderen, im allgemeinen Celluloidfabriken angegliederten Folienfabriken beziehen.

Eine Filmfolienfabrik soll schon der großen Feuersgefahr wegen streng unter Berücksichtigung der feuerpolizeilichen Vorschriften jedes Landes in gehöriger Entfernung von anderen Betriebsgebäuden und insbesonders von Wohnungen angelegt sein. Bei der Anlage ist Bedacht darauf zu nehmen, daß nicht durch die vorherrschende Windrichtung Ruß, Staub und schädliche Gase aus näherer oder weiterer Entfernung zugeführt werden. Die nähere Umgebung ist durch die Anlegung von Rasen, Pflasterung oder Asphaltierung so zu gestalten, daß das Hereintragen von Schmutz durch den Personalverkehr tunlichst vermieden wird. Es ist nicht zweckmäßig, wenn sich in großer Nähe eines Filmfolienbetriebes Maschinenwerkstätten, Maschinenlager oder Lager von Materialien, insbesonders von Altmaterialien,

befinden, da sonst die unbedingt erforderliche peinliche Sauberhaltung der Arbeitsräume sehr erschwert ist. Die Anlage ist übersichtlich zu gestalten, so daß ein Arbeitsprozeß folgerichtig an den andern sich anschließen kann und Rücktransporte tunlichst vermieden werden. Allerdings Fließarbeit in modernem Sinn kann für eine Folienfabrik noch nicht eingeführt werden; dazu sind die Arbeitsprozesse noch nicht mechanisiert genug.

Die Foliengießmaschinen stehen vorteilhaft ebenerdig in einem eingeschossigen Gebäude mit schwach geneigtem Dach. Als Baumaterial kommt Eisenbeton mit gutem, glattem Innen- und Außenputz und innerem Ölfarbenanstrich in Frage; auch sorgfältig ausgeführte Backsteinbauten haben sich bewährt. Die Folienmaschinen werden in Gruppen zu je sechs in Einzelräumen aufgestellt. Guter fugenloser Holzboden hat sich bestens bewährt. Die Lösungsstation befindet sich in unmittelbarer Nähe der Gießmaschinen. Die Kollodiumlösungen fließen den Gießmaschinen aus den Vorratsgefäßen durch natürliches Gefälle zu. Unter Umständen bedingt dies eine erhöhte Lage der Lösungsstation gegenüber dem Folienmaschinenraum.

Herstellung der Lösungen.

Die Abb. 206 einer Lösungsstation, wie sie von der Apparatebauanstalt H. HECHTENBERG in Düren hergestellt wird, zeigt deutlich die Herstellung der Kollodiumlösungen für die Folienfabrikation. Die wasserfeuchte Nitrocellulose kommt zuerst in die Alkoholisierungszentrifuge, die hier nicht mit dargestellt ist, von der

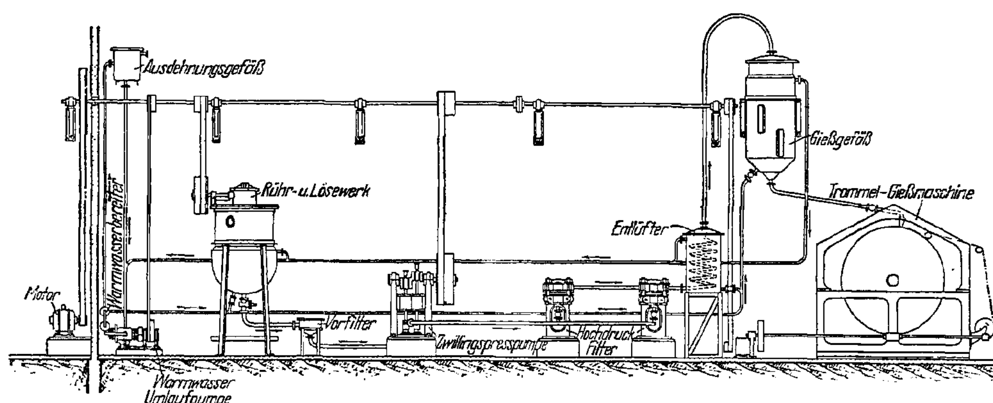


Abb. 206. Filmlösungseinrichtung von H. HECHTENBERG, Düren.

sich eine Abbildung bei Celluloid, Bd. III, 134, findet. Diese schleudert zuerst das Wasser ab; dann wird 85%iger Alkohol aufgegeben und auch dieser abgeschleudert. Zurück bleibt eine alkoholfeuchte Wolle mit etwa 30% Alkohol und einigen Prozenten Wasser. Gleichartig ist die alkoholfeucht bezogene Wolle.

Das Lösegefäß hat einen Fassungsraum von 450 *l* und erlaubt die Herstellung von 250 *l* Lösung. Doch wird es auch mit einem Nutzinhalt von 1000 *l* gebaut. Alle mit der Lösung in Berührung kommenden Teile bestehen aus Reinaluminium. Der Unterteil ist doppelwandig zur Heißwasserbeheizung mit der Heißwasserumlaufpumpe, die später auch den Entlüfter und die Vorrats- oder Gießgefäße bedient. Das Vorfilter aus Bronzeguß dient zur Abhaltung gröberer Unreinigkeiten von der Zwillingspreßpumpe. Diese Pumpe preßt die Lösung mit einem Druck, der im allgemeinen 5 *Atm.* nicht übersteigen soll, durch ein, besser zwei Einzellenhochdruckfilter. Diese sind mit einer Baumwollwatteschicht zwischen 2 Moltonscheiben als Filtermaterial beschickt. Die klare Lösung passiert den heizbaren Entlüfter und tritt dann von oben in das Gießgefäß ein. Dieses ist immer mehrfach vorhanden, da es sich als zweckmäßig erwiesen hat, die Lösungen in den Gießgefäßen ruhen oder

reifen zu lassen. Alle Leitungen, mit Ausnahme der unter Druck stehenden, die aus verzinntem Kupfer sind, bestehen aus Reinaluminium. Auch die Gießgefäße sind am besten aus Reinaluminium hergestellt. Die in der Abbildung sichtbare Trommelgießmaschine ist rein schematisch. Die Abb. 207 zeigt das Einzellenhochdruckfilter nochmals gesondert, u. zw. in aufgeklapptem Zustande zum Beschicken mit Filtermaterial. Das letztere muß oft schon nach der Filtration von 50 *l* Lösung erneuert werden, da es sich oft rasch verstopft; deshalb ist das Filter leicht aufklappbar eingerichtet. Die Filterfläche hat zweckmäßig einen Durchmesser von 50 *cm*.

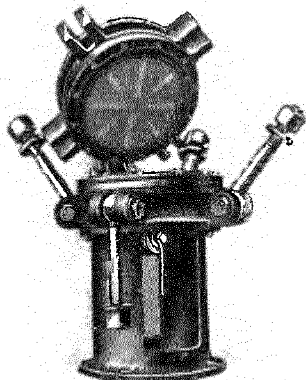


Abb. 207. Geöffnetes Einzellenhochdruckfilter von H. HECHTENBERG, Düren.

Als Lösungsmittel für die Kollodiumwolle kommt allermeist Alkohol-Äther im Verhältnis von 1 Tl. Alkohol zu 2 Tl. Äther zur Verwendung. Der Äthylalkohol läßt sich teilweise oder ganz durch Methanol ersetzen. Folien aus Alkohol-Äther-Lösungen sollen besonders günstige Festigkeitseigenschaften haben, die denen mit nur einem einzigen Lösungsmittel, z. B. Aceton, gewonnenen überlegen sein sollen. Häufig wird ein Zusatz von Amylalkohol gemacht, der durch den Geruch an der fertigen Folie, ja am fertigen Film, dauernd erkennbar bleibt und z. B. für den EASTMAN-Kodakfilm geradezu charakteristisch ist. Unter Berücksichtigung der geringen, in der alkoholfeuchten Wolle vorhandenen Menge an Lösungsmittel löst man z. B. in einer Mischung aus 75 *l* Alkohol, 150 *l* Äther, 2,5 *l* Amylalkohol und 5 *kg* synthetischem Campher 75 *kg* der alkoholfeuchten Wolle, die man in Anteilen einträgt, auf. Unter gelinder Erwärmung erfolgt die Lösung rasch und völlig.

Ein gutes Lösungsmittel für Kollodium ist auch das reine Aceton. Solche Lösungen lassen sich trefflich verarbeiten. Eine gute Nitrocellulose gibt auch aus Acetonlösung, nur unter Zusatz von Campher, einen guten und festen Film. Das Aceton läßt sich zum Teil durch Essigäther ersetzen. Auch Mischungen von Alkohol, Aceton und Essigäther kommen zur Verwendung. Doch zieht man da, wo man auf die Wiedergewinnung der Lösungsmittel Wert legt, und das ist überall der Fall, wo die Folienfabrikation wirtschaftlich gestaltet werden soll, möglichst einfache Lösungsmittel vor und vermeidet auch alle Zusätze, welche nicht unbedingt notwendig sind. Insbesonders hat man den Zusatz von Ricinusöl, der früher eine besondere Rolle zum Geschmeidigmachen spielte, völlig verlassen. In dem Entlüfter wird die filtrierte Lösung bis nahe zum Siedepunkt des Lösungsmittels vorgewärmt; sie verliert dabei einen großen Teil der eingeschlossenen Luft; der Rest wird durch Stehenlassen der erwärmten Lösung in den Gießgefäßen entfernt.

Gießen der Folien.

Man unterscheidet 2 Formen der Gießmaschinen. 1. Bandmaschinen, 2. Trommel-, Zylinder- oder Ringmaschinen. Zur Zeit mögen von den ersten etwa ebensoviel oder gar noch mehr in Gebrauch sein; aber es ist unzweifelhaft die Neigung vorhanden, die zwar in der Anschaffung billigeren und in der Konstruktion einfacheren Bandmaschinen durch die genaueren Trommelmaschinen zu ersetzen. Große amerikanische Werke arbeiten nur mit Trommelmaschinen, und auch bei deutschen Werken sind sehr vollkommene Konstruktionen dieser Art in Gebrauch. Gießtische aus Spiegelglas gehören der Anfangszeit der Folienfabrikation an; sie sind nur noch in Versuchslaboratorien in Gebrauch.

Die Abb. 208 gibt das Prinzip der Bandmaschine, wie sie von der RADEBEULER MASCHINENFABRIK, AUG. KÖBIG, gebaut wird, gut wieder. Zwei gußeiserne, exakt geschliffene Trommeln *T*, in Kugellagern laufend, stehen sich in einem solchen Abstande gegenüber, daß ein endloses kupfernes Band von 14 *m* Umfang und 60 *cm* Breite stramm so auf sie gespannt ist, daß es bei langsamem Gang der einen Trommel die andere synchron in Umlauf versetzt. Der obere Teil des Kupferbandes wird dabei von genau gelagerten, eisernen Tischplatten getragen. Um ein Verlaufen des Bandes zu verhindern, kann die eine, nicht unmittelbar angetriebene Trommel durch Spindeltriebe, die in der Skizze weggelassen sind, verstellt werden, wobei gleichzeitig dem Bande die richtige Spannung erteilt wird. Das Band läuft in einem Trockenkanal *K*, der nur die eine Trommel freiläßt. Dieser Trockenkanal wird mit erwärmter, sorgfältig filtrierter Luft gespeist. Diese tritt bei *E* ein und durch *A* wieder aus, geht also im Gleichstrom mit dem über der offenen Trommel auf dem Kupferbande erzeugten Folienguß. Häufig ist die Anordnung aber so, daß die erwärmte Luft nicht in den oberen, sondern in den unteren Teil des Trockenkanals eintritt, den Folienguß fast in seiner ganzen Länge im Gegenstrom bestreicht und, mit den Dämpfen des Lösungsmittels beladen, etwa da austritt, wo in der Abbildung der Lufteintritt angegeben ist. Die Trocknung wird auch noch unterstützt durch Heizschlangen, welche unter den Führungsplatten des Bandes liegen. Das Rohrmaterial für die Zu- und Abführung der Luft ist gut verzinktes Eisenblech. Der Trockenkanal ist so gut wie möglich gegen außen abgedichtet, so daß eine möglichst restlose Rückgewinnung des Lösungsmittels gegeben ist. Der Lufterhitzer wird mit Dampf geheizt; er hat die Aufgabe, die von einem Heißluftventilator gelieferte Luftmenge von 10—15 m^3 pro 1 Min. auf etwa 75° anzuwärmen. Als Luftfilter kommen im allgemeinen Trommelfilter mit 10 m^2 Filterfläche in Anwendung, neuerdings besser Ölfilter (Viscinfilter), die sehr kompendiös, leicht zu überwachen und zu reinigen sind und in ihrer Wirkung die Trommelfilter übertreffen. Sie müssen vor den Lufterhitzer gelegt werden.

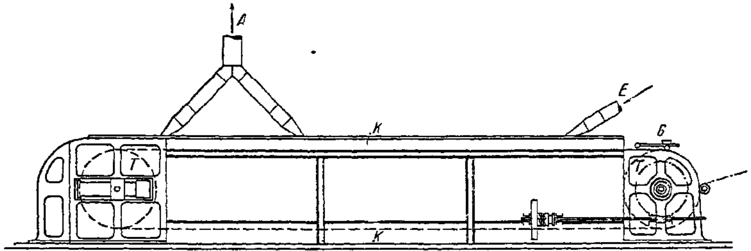
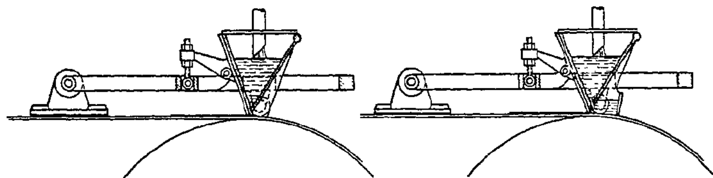


Abb. 208.
Bandmaschine der RADEBEULER MASCHINENFABRIK AUG. KÖBIG. Schematisch: *A* Luftaustritt; *E* Lufteintritt; *G* Gießer; *K* Trockenkanal; *T* Trommel.


Abb. 209. Gießer *a* und *b*.

Die Kollodiumlösung läuft vom Gießgefäß kalt oder mit erhöhter Temperatur, reguliert durch ein Schieberventil am Ausflußstutzen, in den sog. Gießer *G*. Auch für diesen ist eine ganze Anzahl komplizierter Konstruktionen verlassen worden, z. B. der sog. Maulgießer, der Capillargießer u. a., zugunsten des Abstreichgießers, der im wesentlichen ein Abstreichmesser darstellt von der Breite der Folie, dem ein regelbares Vorratsgefäß anmontiert ist. Die ursprüngliche Konstruktion wird SOULIER zugeschrieben. Die Abb. 209 zeigt die Konstruktion dieses Gießers. Das Abstreichmesser bildet die vordere Wand eines Gefäßes von „V"-förmigem Querschnitt. Die hintere Wand ist beweglich, so daß an der Spitze des V die Lösung ausfließen kann, und zwar auf das Kupferband. Der Abstand des Abstreichmessers

von diesem regelt dann die Lösungsmenge, welche unter dem Messer von dem laufenden Bande in gleichmäßig dicker Schicht mitgenommen wird. Um diesen Abstand genau regeln zu können, hängt der Gießer an zwei Hebeln, die sich mit 2 Bronzerädern auf die gußeiserne Trommel selbst (nicht auf das Kupferband) stützen. An diesen Hebeln ist das Abstreichmesser mikrometrisch verstellbar, so daß es jeden Abstand vom Kupferbande zwischen 0 und 3 *mm* einnehmen kann und dabei diesen Abstand beim Lauf des Bandes ziemlich genau einhält. Bei der Abb. 209*a* wird vom Band immer genau so viel mitgenommen, wie aus dem Vorratsgefäß Lösung ausfließt; bei der anderen, der häufigeren Konstruktion, 209*b*, läuft die Lösung hinter dem Abstreichmesser in eine kleine Vorratskammer, die die Schwankungen des Zuflusses ausgleicht.

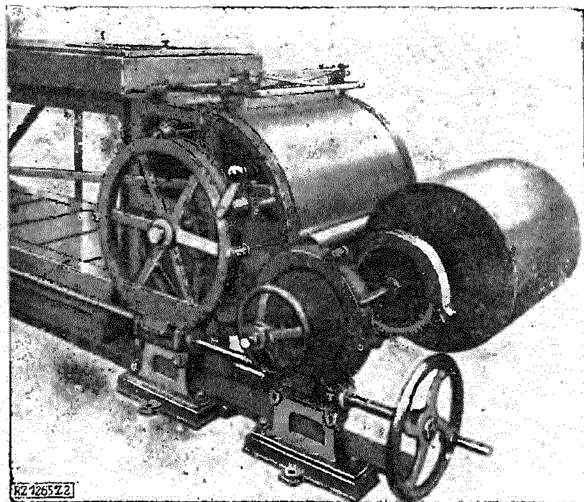


Abb. 210. Auftrag einer Köbigschen Bandmaschine.

Die Abb. 210 gibt ein Bild der Auftragseite einer Köbigschen Bandmaschine, welche auch die Aufstellung des Gießers gut verdeutlicht.

Bewegt sich das Kupferband unter dem Gießer weg, so wird die Lösung zu einer ganz gleichmäßig dicken Schicht von etwa 1 *mm* Dicke ausgebreitet. Bald erstarrt diese, tritt dann in den Trockenkanal ein und wird im Laufe eines Umgangs des Bandes zur klaren, völlig oder fast völlig trockenen Folie in der Dicke zwischen 0,08 bis 0,22 *mm* verwandelt. Kurz nach dem Heraustreten aus dem unteren Teil des Trockenkanals wird die Folie hinter einer dünnen Preßwalze abgenommen und auf einer mit feiner Aufrollfriktion versehenen hölzernen Aufrolltrommel, die auf der Abbildung ersichtlich ist, aufgerollt.

Eine solche Bandmaschine macht für ganz dünne Folie einen vollen Lauf des Bandes, also von 14 *m*, in 30′. Folien von Kinofilmdicke (0,13 *mm*) bedürfen für einen Umlauf 45′, und bei den ganz dicken Folien von 0,22 *mm* leistet die Bandmaschine nicht mehr als 10 *m* in 1^{h}. Die Breite der erzielten Folie ist normalerweise 54 *cm*. Neuerdings werden nun auch Bandmaschinen mit größeren Bandlängen, bis zu 30 *m*, gebaut. Außerdem ist es vor kurzem auch gelungen, endlose Kupferbänder ohne Lötstelle anzufertigen. Die Maschinen mit langen Bändern werden meist paarweise aufgestellt und so miteinander verbunden, daß sie gegenseitig ihre Standfestigkeit erhöhen. Die Kupferbänder der Bandmaschinen werden sorgfältig poliert; doch ist es unvermeidlich, daß diese Politur durch den Betrieb leidet. Auch wirkt das Kupfer chemisch auf die Folie ein. Deshalb vernickelt oder versilbert man die Kupferbänder manchmal. Um aber eine vollkommen glatte Gießfläche zu haben, trägt man mit einem Gießer, der dem Kollodiumgießer ähnlich, aber etwas einfacher in der Konstruktion ist, eine dickflüssige glycerinhaltige Gelatinelösung auf. Diese trocknet auf dem Bande zu einem glänzenden, festhaftenden Belage auf, der alle kleineren Unebenheiten und Beschädigungen des Bandes ausgleicht und der bei einiger Schonung eine 4wöchige Betriebszeit aushält, um dann erneuert zu werden. Bandmaschinen werden während $5^1/_2$ Tage in der Woche im Betrieb gehalten, u. zw. ununterbrochen. Ein Paar derselben kann von einem Arbeiter in 8^{h}-Schicht bedient werden. Seine wichtigste Arbeit ist die Einhaltung der richtigen und gleichmäßigen Folienstärke durch Regelung des Abstandes des Abstreichmessers

am Gießer und die Regelung der Heizung, so daß die Folie die Maschine trocken verläßt.

Die Trommelmaschinen. Ein hohler, eiserner Zylinderabschnitt von 60 bis 120 *cm* Höhe des Mantels und einem Durchmesser größtmöglichen Maßes — man kennt in Deutschland solche von 350 *cm* Durchmesser; in Amerika sollen solche bis 5 *m* Durchmesser im Gebrauch sein — wird durch Speichen oder Vollscheiben so aufgehängt, daß er langsam um eine horizontale Achse rotieren kann. Die äußere Mantelfläche des Zylinders ist sorgfältigst abgedreht, geschliffen und poliert. Sie kann vernickelt oder versilbert sein, oder es kann die blanke Flußstahloberfläche des Mantels benutzt werden, auf der man aber auch einen ähnlichen Gelatineschutzüberzug anbringen kann wie bei der Bandmaschine. $^4/_5$ des Zylindermantels sind umgeben von einem Trockenkanal, der naturgemäß dem gleichen Zweck dient wie bei der Bandmaschine. Unter Einführung von Dampf durch die hohle Triebachse, Stopfbüchsen und Heizschlangen kann der Zylindermantel auch in Abschnitten direkt geheizt werden. Meist unterteilt man die Heizung dreifach.

Eine besonders einfache Gestaltung nimmt die Zylindermaschine an, wenn man sie als Ringmaschine ausbildet. Diese Form ist besonders in Deutschland, u. zw. von *Bayer* entwickelt worden. Die Abb. 211 zeigt diese Maschinen im Prinzip. Der Zylindermantel ist auf 2 gegossene Laufringe aufgezogen und ruht mit diesen auf 4 Rollen, von denen ein Paar den Antrieb vermittelt. Der Zylinder ist so aufgestellt, daß der Gießer, ebenfalls der Abstreichgießer, sich nahe dem höchsten Punkt in bequemer Arbeitshöhe befindet. Man erreicht dies entweder durch ein um die Maschine gebautes Arbeitspodium oder, bei mehreren Maschinen, wie es auch in der Abbildung gezeigt ist, dadurch, daß man den Hauptteil der Maschine im Untergeschoß unterbringt und nur den Gießerteil in ein oberes Geschoß durchragen läßt. Dabei kann man Antrieb, Dampfzuführung und Luftzufuhr völlig außerhalb des eigentlichen Arbeitsraumes unterbringen, was die dringend notwendige Staubfreiheit in diesem fördert und sich in der Praxis sehr bewährt hat. Prinzipiell arbeiten die Zylindermaschinen völlig wie die Bandmaschinen. Die Trommel wird so langsam gedreht, daß sie eine, höchstens zwei Umdrehungen in der Stunde macht. Das fertige Folienband wird wieder kurz nach dem Verlassen des Trockenkanals hinter einer Anpreßwalze abgenommen und aufgerollt. Der Vorteil der Zylindermaschinen liegt darin, daß die genaue Form der Zylinderfläche aus dickem Flußstahl viel unveränderlicher ist als das weiche, sich immer bald deformierende Kupferband. Es läßt sich deshalb mit der Zylindermaschine leichter die richtige und gleichmäßige Dicke, die unbedingt gefordert wird, erzielen.

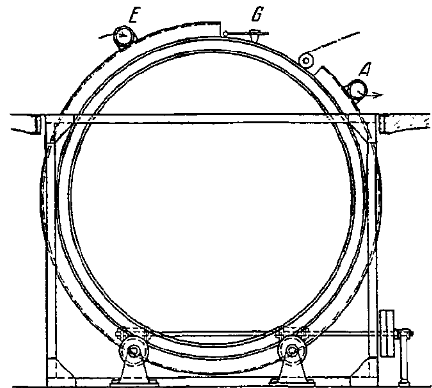


Abb. 211. Schema einer Ringmaschine. *A* Luftaustritt; *E* Lufteintritt; *G* Gießer.

Die Leistung der Foliengießmaschinen wird entweder in Quadratmetern Folie oder in Metern in Kinofilmbreite (35 *mm*) angegeben. In 24^h liefert eine Maschine eine Folie von 360 *m* Länge im Mittel und von rund 50 *cm* endgültig nutzbarer Breite, also 180 m^2 Folie. Diese entsprechen dem 28fachen in Kinofilmbreite, also etwa 5000 *m* Film. Bei einer Arbeitsdauer von 300 Tagen im Jahr kann eine Folienmaschine die Folie für 1,5 Million. *m* Kinofilm liefern.

Die Rentabilität einer Folienanlage ist in weitem Maße abhändig davon, inwieweit eine Rückgewinnung der kostspieligen Lösungsmittel der Kollodiumlösung möglich ist. Bei kleineren Anlagen wird auf diese Rückgewinnung

oft verzichtet; man läßt die mit sehr viel Luft vermischten Lösungsmitteldämpfe einfach ins Freie austreten. Für diese Rückgewinnung wird auf Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen insbesondere verwiesen (s. auch R. BLOCHMANN, Phot. Industrie **1925**, 890–891).

Es sei hier nur erwähnt, daß zur Rückgewinnung von Alkohol und Äther konzentrierte Schwefelsäure dient oder besser Kresol, das auch Aceton gut absorbiert (System BREGEAT). Dieses Verfahren wird auch in Deutschland angewendet. Ob dies auch für das Verfahren mit aktiver Kohle (*D. R. P.* 310 092, *Bayer*) der Fall ist, ist nicht bekanntgeworden, aber wahrscheinlich. Neuerdings gewinnt ein anderes Verfahren der Lösungsmittelrückgewinnung beträchtliche Bedeutung gerade für die Filmfolienfabrikation, das der Kondensation durch sehr starke Abkühlung. Man arbeitet bei diesem Verfahren mit sehr kleinen Luftmengen, die man sich in der Folienmaschine so hoch wie möglich mit den Dämpfen der Lösungsmittel sättigen läßt. Diese Dämpfe kondensiert man dann durch sehr starke Abkühlung zum großen Teil, und die so teilweise von den Lösungsmitteldämpfen befreite Luft schickt man immer und immer wieder als Trockenluft in die Folienmaschine zurück. Dabei gewinnt man noch den Vorteil, daß man nicht immer wieder große, dabei nur relativ staubfreie Frischluftmengen zuführen muß. Dieses neue Verfahren zum Trocknen und Rückgewinnen des Lösungsmittels birgt gegenüber dem Trocknungsverfahren mit viel Luft übrigens eine erhebliche neue Gefahrenquelle. Es kommt leicht vor, daß die Konzentration des Dampfes des organischen Lösungsmittels im Lösungsmitteldampf-Luft-Gemisch so groß wird, daß das Gemisch explosionsfähig ist. Bei der weiteren Möglichkeit der Ausbildung starker elektrischer statischer Ladung sind Vorkehrungen zu treffen, um die Explosionsgefahr auszuschalten. Alle metallischen Teile der Folienmaschinen sind zu erden, statische Ladungen der Folien durch Spitzenkämme oder ähnliche Vorrichtungen unschädlich zu machen. Außerdem ist durch Dosierung der Frischluft die Explosionsgrenze des Lösungsmittel-Luft-Gemisches zu überschreiten.

Schwerentflammbare Filmfolie.

Der Celluloidfilm ist fraglos erheblich feuergefährlich. Er ist zwar nicht explosiv, aber, einmal entzündet, brennt er mit großer Heftigkeit und ist bei einigem Umfange des Feuers überhaupt nicht mehr zu löschen. Entzündete Filmrollen brennen sogar unter Wasser flammenlos weiter, und auch nasser Sand sowie das Schaumlöschverfahren können sie nicht löschen. Die bei der flammenlosen Verbrennung entstehenden Gase bilden mit Luft explosive Gemische. Sie enthalten auch große Mengen Kohlenoxyd. Deshalb sind die Bestrebungen, einen unverbrennlichen oder, besser gesagt, schwerverbrennlichen, praktisch feuersicheren Film herzustellen, so alt wie der Film selbst. Als brauchbar für die Folie hat sich aber nur die Acetylcellulose in Form celluloidartiger Masse erwiesen. Die ältesten Versuche geschahen mit chloroformlöslichen Acetylcellulosen; sie waren praktisch ergebnislos, da die Festigkeit der damit hergestellten Folien völlig ungenügend war. Erst durch die Arbeiten von A. EICHENGRÜN und seinen Mitarbeitern gelang es, eine acetonlösliche Acetylcellulose aufzufinden und gleichzeitig diese in passende Folienform zu bringen, was zum ersten brauchbaren, schwerentflammbaren Film — dem Cellitfilm *Bayer* — um das Jahr 1907 führte (*D. R. P.* 135 474; s. auch Bd. **I**, 138). Alle anderen Versuche dieser Zeit und alle brauchbaren Versuche späterer Jahre bis heute sind nur Wiederholungen dieser Versuche. Einen Fortschritt stellt erst neuerdings der schwerentflammbare Film der *I. G.* dar, der sich in seinen wesentlichen Eigenschaften — nur ohne die hohe Verbrennlichkeit — dem Celluloidfilm ziemlich nähert.

Die Ursache, daß der Acetatfilm, wie er heute heißt, nicht schon allgemein eingeführt ist, ist nicht nur durch seinen wesentlich höheren Preis bedingt; auch nicht

dadurch, daß es etwa an der genügenden Menge guter Acetate fehlt. Für die Zwecke der Acetatseidenindustrie werden heute sehr große Mengen guter acetonlöslicher Acetylcellulosen hergestellt, und sie sind in beliebigen Mengen käuflich. Die wirkliche Ursache ist die, daß dem Acetatfilm technische Eigenschaften anhaften, die sich im Vergleich mit den Eigenschaften des Nitrofilms als Mängel darstellen. Während eine Nitrofolie sich beim Einbringen in Wasser nur um kleine Bruchteile eines Prozents ausdehnt und nach dem Trocknen nicht in merklicher Weise unter ihre ursprüngliche Länge zurückgeht, dehnt sich eine Folie aus reiner zusatzfreier Acetylcellulose bis zu 2% in Wasser oder in wässerigen Salzlösungen aus, und sie schrumpft beim Wiedertrocknen erheblich unter ihre ursprüngliche Länge ein. Da sich der darauf hergestellte Film ganz ähnlich verhält, entstehen bei der Notwendigkeit der Vermeidung jeder Formveränderung Schwierigkeiten bei seiner Bearbeitung. Es gibt Zusätze, welche diese Wasserausdehnung auf etwas weniger als 1% herunterdrücken. Leider aber hat noch keiner dieser Zusätze die Eigenschaft, sich mit der Acetylcellulose so innig zu verbinden, wie es der Campher mit der Nitrocellulose zur Bildung des Celluloids tut. Deshalb erhöhen alle Zusätze, welche die Wasserausdehnung der Acetylcellulosefolie herabsetzen, die mechanische Festigkeit und Elastizität der Folie nicht, sondern verschlechtern sie in irgend einer Form. Am meisten wird das Triphenylphosphat als Zusatz angewendet. Man geht bis zu 25% des Gewichtes des Acetats an Triphenylphosphat.

Die Anfertigung der Lösungen — am besten hat sich Aceton als Lösungsmittel bewährt — geschieht in der gleichen Weise und in der gleichen Apparatur, wie für die Nitrocellulose beschrieben wurde, und auch die Foliengießmaschinen sind in allen Teilen denen für die Herstellung der Nitrofolien gleich. Auch die weitere Verarbeitung zu lichtempfindlichem Film unterscheidet sich nur unwesentlich gegenüber der Celluloidfolie.

Nachtrocknung der Folien.

Im allgemeinen enthalten alle Filmfolien, wie sie die Gießmaschinen verlassen, noch deutliche Mengen des Lösungsmittels. Bei der Lagerung verdampft dieses, was zu unregelmäßigen Schrumpfungen der Folien führt. Man unterwirft sie deshalb häufig einer Nachtrocknung, unmittelbar nachdem sie die Gießmaschine verlassen haben. Als Nachtrockenvorrichtung dienen erwärmte polierte Zylinder, ähnlich den Trockenzylindern der Papiermaschinen, über welche die Folien mit mäßiger Spannung und im Tempo der Gießmaschine geführt werden. Auch kastenartige Trockenräume, in denen die Folien mit mäßiger Spannung über ein System von Leitrollen geleitet werden und etwa 100 *m* Folie Platz haben, sind im Gebrauch. Man leitet durch diese Kasten filtrierte, erwärmte Luft, die die Folie auf beiden Seiten bestreicht.

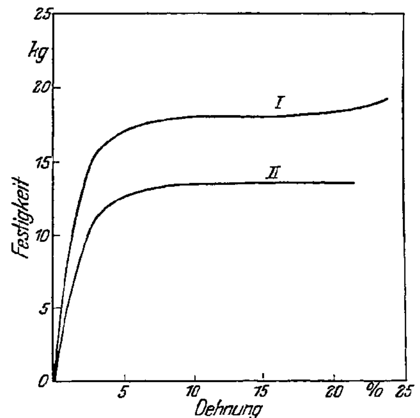


Abb. 212. Reißfestigkeit und Reißdehnung einer Nitrofolie (*I*) und einer Acetatfolie (*II*) von 0,13 *mm* Dicke, 15 *mm* Breite und 180 *mm* Länge.

Die Prüfung der Folien erstreckt sich: 1. auf die Richtigkeit und Gleichmäßigkeit der Dicke, 2. auf ihre optische Klarheit und Farblosigkeit, 3. auf ihre Ausdehnung im Wasser und die Schrumpfung beim Trocknen, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, 4. auf die mechanische Festigkeit. Zur Prüfung dieser dienen sehr ähnliche Apparate, wie sie zur Reißlängenprüfung des Papiers und zur Prüfung des Papiers auf Knickfestigkeit dienen. Also z. B. der bekannte SCHOPPERsche Festigkeitsprüfer und der SCHOPPERsche Falzer. Da die Reißdehnung der Filmfolien erheblich größer ist als die von irgend einer Papiersorte, ist die Dehnungsskala der Apparate groß genug — bis zu 30% Dehnungsanzeige — zu wählen. Die Abb. 212 zeigt, daß die Reißfestigkeit des 15 *mm* breiten Streifens einer Nitrofolie von 0,13 *mm* Dicke gegen 20 *kg* beträgt und daß die Reißdehnung 24% erreicht. Sie

zeigt weiter, daß die Festigkeit des Acetatfilms deutlich geringer ist bei ähnlicher Reißdehnung. Diese Festigkeit ist übrigens bei den heutigen normalisierten Aufnahme- und Projektionsgeräten für die praktischen Erfordernisse durchaus genügend. Folien von 0,13 *mm* Dicke von guten Acetaten halten wie Nitrofolien etwa 20 Doppelfalzungen aus.

Lagerung und Versendung von Filmfolien erfolgt vorteilhaft in Blechbüchsen, welche ihrerseits wieder, u. zw. auch für die Lagerung, in kräftige Holzkisten eingesetzt sind.

Aufbringung der lichtempfindlichen Schicht. Die lichtempfindliche Schicht der Filme ist so gut wie ausnahmslos eine Suspension von Halogensilbersalzen in Gelatine. Nun haftet eine solche Suspension in trockenem Zustande nicht auf der Filmfolie. Diese muß erst eine Vorbehandlung erfahren, die man das Substratieren oder das Substrieren nennt. Das Substrat stellt eine Auflösung von Gelatine in einem Lösungsmittel dar, das auch das Filmcelluloid auflöst. Meist ist Essigsäure dieses gemeinsame Lösungsmittel. Eine Auflösung von Gelatine in Essigsäure läßt sich mit Äthylalkohol oder auch mit Methanol sehr erheblich verdünnen. Für amerikanisches Filmcelluloid wird als Substrat folgende Mischung empfohlen:

5 *g* Gelatine, 50 cm^3 Eisessig, 800 cm^3 Äthylalkohol und 150 cm^3 Methanol.

Diese Mischung wird mit Substriermaschinen (Substratiermaschinen) in dünner Schicht auf die Folie aufgetragen. Die Abb. 213 zeigt eine solche Substriermaschine, wie sie die RADEBEULER MASCHINENFABRIK AUG. KÖBIG baut. Die Folie rollt von einem gebremsten Lager ab und gelangt über Leitwalzen zur Auftragwalze, um die sie geführt wird. Der Auftragwalze steht in ganz geringem Abstande die Anspülwalze gegenüber. Diese Anspülwalze taucht mit ihrem unteren Teile in eine Schale aus Reinnickel, welche das Substrat enthält. Der Anspülwalze wird eine rasche Drehung erteilt, welche entgegengesetzt der Bewegung der Filmfolie an der Auftragwalze ist. Dadurch wird eine gleichmäßige Menge des Substrats dauernd auf die sich mit etwa 6 *m* Geschwindigkeit in der Minute bewegende Filmfolie übertragen. Über in Kugellagern laufenden, leichten Leitwalzen wird der Film nach dem Substratauftrag durch einen zuerst senkrecht aufwärts, dann waagrecht, dann wieder senkrecht abwärts gehenden, geheizten Trockenkanal geführt, um wieder mit leichter Friktion in trockenem Zustande aufgerollt zu werden. Die Substriermaschine dient auch dazu, auf die nicht mit Emulsion zu bedeckende Seite der Filmfolie Lackschichten oder Mattschichten od. ä. aufzutragen. Soll der Film nichtrollend werden, so sind beide Seiten der Folie nacheinander mit Substrat zu versehen. Während die eine Seite die halogensilberhaltige Emulsion zu tragen hat, erhält die andere vorher eine silbersalzfreie Gelatineschicht, deren Gegenspannung in trockenem Zustande die Neigung der Emulsionsschicht, die Folie einzurollen, wieder aufhebt. Dieser Gelatinerückschicht kann man Mattierungsmittel zusetzen, welche sie haftfähig für Bleistiftschrift und für Retuschiermittel macht (*D. R. P.* 406614). *D. R. P.* 384839, 400677 behandeln den Auftrag einer nicht aus Gelatine bestehenden

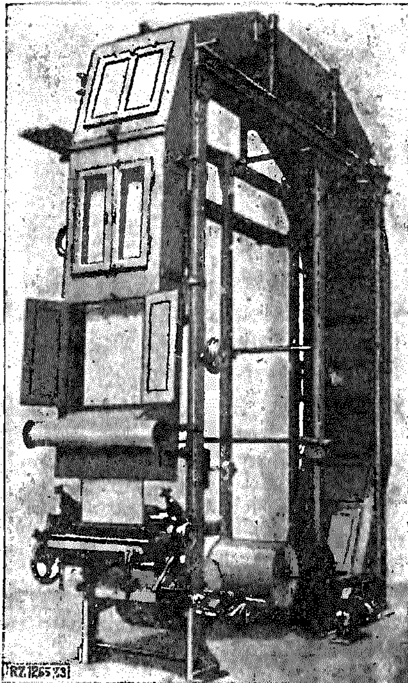


Abb. 213.
Substratiermaschine der RADEBEULER MASCHINENFABRIK AUG. KÖBIG.

Rückschicht, um das Einrollen zu vermeiden. Auch hierbei findet die Substriermaschine Verwendung.

Zum Auftragen der Emulsion dienen sehr ähnliche Maschinen, und die Operation wird in ähnlichen Räumen vorgenommen, wie sie zur Herstellung photographischer Papiere, bzw. zum Auftrag der Emulsion dieser, dienen.

Für die Baulichkeiten einer Emulsionieranlage selbst gelten ganz die gleichen Bedingungen peinlichster Sauberkeit wie für die Bauten zur Folienherstellung. Acetatfilm kann man in mehrstöckigen Gebäuden mit Emulsion überziehen und fertig machen; für Nitrofilm sind ebenerdige Arbeitsräume mit weiten und zahlreichen

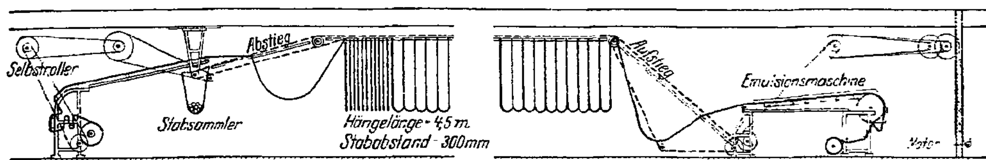


Abb. 214. Emulsionsauftragmaschine mit geradem Hängegang und Abrollung der RADEBEULER MASCHINENFABRIK AUG. KÖBIG.

Ausgängen notwendig. Die Emulsionsauftragmaschinen stehen einzeln oder paarweise in Räumen von mindestens 75 *m* Länge, von 3,5 bzw. 7 *m* Breite und einer Höhe von 4,5 *m*. Die Räume zur Emulsionsbereitung liegen an der einen Schmalseite der Emulsionsräume, die Räume zur Fertigmachung des lichtempfindlichen Films an der anderen Schmalseite oder in Parallelbauten. Die Substriermaschinen werden vorteilhaft in einem getrennten Gebäude aufgestellt, da beim Substrieren feuergefährliche organische Lösungsmittel Verwendung finden. Die Anordnung einer Emulsionsauftragmaschine mit angeschlossener Trocknung und Aufrollung zeigt die Abb. 214. Die Folie rollt von der substrierten Rolle über Führungswalzen zur Emulsionsauftragwalze, an welcher sie durch die Anspülwalze mit der richtigen Menge Emulsion völlig gleichmäßig versehen wird. Sie steigt dann ein längeres oder kürzeres Stück senkrecht auf, um dann in die Horizontale überzugehen. Dabei läuft sie über Kühltrommeln oder unter Kühlkästen weg, oder sie wird von kalter Luft bestrichen, so daß die Emulsion rasch erstarrt. Die Folienbahn wird dann automatisch in Schleifen aufgehängt, und diese wandern durch den ganzen Saal. Das Gehänge kann bis 80 *m* lang sein und aus Einzelfalten bestehen, welche 5—6 *m* Film umfassen. Auf diesem Wege wird die Emulsion durch intensive Behandlung mit warmer Luft getrocknet. Für jeden Arbeitssaal werden gegen 10 000 m^3 auf 45^0 erwärmter und sorgfältigst durch Filtration von Staub befreiter Luft in der Stunde eingeblasen und durch eigenen Überdruck, nachdem sie sich teilweise mit Feuchtigkeit gesättigt haben, wieder entfernt. Es gibt zahlreiche Systeme der Luftführung für diesen Trockenprozeß. Man kann die Luft von oben in die Gehängefalten blasen, man kann sie von unten wirken lassen oder von der Seite her. Man kann einen Teil der ja nur unvollständig mit Feuchtigkeit gesättigten Luft der Frischluf wieder zuführen u. s. w. Auch für die Filtration der Trockenluft sind zahlreiche Systeme im Gebrauche, Taschenfilter aus Stoff, Ölfilter als Schichtfilter oder als Umlauffilter sowie Naßfilter der verschiedensten Formen, wobei das Reinigen und Abkühlen der Luft durch zerstäubtes Wasser wie auch durch wasserüberflossene Prallflächen erzielt wird. Ja man hat neuerdings sog. Klimaanlagen geschaffen, in denen mehr oder weniger automatisch, unabhängig von den Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen der Außenluft, in den Trockenräumen immer die gleichen Trocknungsverhältnisse herrschen. Zweck aller dieser Einrichtungen ist, die mit Emulsion überzogene Folienbahn im Verlaufe von 1,5—2^h tunlichst gleichmäßig zu trocknen, so daß sie am Aufrollende des Saales, trocken, ohne zu spröde zu sein, ankommt. Automatisch werden die Gehängefalten abgenommen; die Tragstäbe

23*

fallen in den Stabsammler oder gehen automatisch an das Auftragende wieder zurück, und auf einem Rollstuhle wird der lichtempfindliche Film aufgerollt zu Rollen von etwa 250 *m* Länge. Sowohl die Umgebung der Auftragmaschine als auch des Rollstuhls wird durch Einblasen von Kaltluft gegen die eigentliche Trockenzone des Präpariersaales kühl gehalten. Die Auftraggeschwindigkeit der Emulsion beträgt zwischen 4 und 6 *m* in der Minute. Die Auftragmaschinen laufen also sehr viel schneller als die Folienmaschinen. Man rechnet deshalb wenigstens 6 Folienmaschinen auf eine Substriermaschine und eine Auftragmaschine; das sogar bei einem nur 8stündigen Arbeitstag des Emulsionsbetriebes gegen den 24stündigen der Folienanlage. Die Beleuchtung der Emulsionsräume geschieht mit spektroskopisch und praktisch geprüftem rotem Lichte. Moderne Anlagen verwenden dabei an den meisten Stellen indirektes, reflektiertes Licht und Lampen mit auswechselbaren Filtern, so daß die Beleuchtung jederzeit der Lichtempfindlichkeit und Farbenempfindlichkeit der Emulsion angepaßt werden kann. Dasselbe gilt für die Räume zur Herstellung der Emulsionen und die Räume zur Weiterverarbeitung der lichtempfindlichen Filmbahn.

Die Räume zur Emulsionsherstellung gliedern sich in Lagerräume für Gelatine, Halogensalze und Geräte, des weiteren in helle Räume zum Abwägen der Einzelbestandteile, zum Lösen der Gelatine unter Erwärmung und in Dunkelräume zum Mischen der Emulsion, zum Kühlen und Erstarrenlassen derselben, zum Schneiden und Waschen der erhaltenen Gallerte mit viel Wasser zur tunlichsten Entfernung der löslichen Salze und zuletzt zum Gießfertigmachen der Emulsion durch Schmelzen der Gallerte und Digerieren der Emulsion in der Wärme und zum sorgfältigen Filtrieren derselben durch Tuch, Filz, Waschleder oder Filtrierpapier bestimmter Porenweite.

Negativfilmemulsionen sind sehr ähnlich den Trockenplattenemulsionen mittlerer Lichtempfindlichkeit. Nur ist die Konzentration der gußfertigen Emulsion, der veränderten Auftragart gemäß, wesentlich höher als bei Trockenplattenemulsionen. Das Halogensilbersalz ist das Bromsilber in nicht bloß mechanischer Beimischung von etwa 2% Jodsilber. Das Verhältnis des Silbersalzes zur Gelatine beträgt in der getrockneten Schicht im Mittel etwa 3:4. Auf 1 m^2 lichtempfindlichen Film kommen etwa 15 *g* Halogensilber und 20 *g* Gelatine. Der gewöhnliche Negativfilm ist vorwiegend blauempfindlich. Man macht ihn gelbgrünempfindlich (orthochromatisch) durch Zugabe von sehr kleinen Mengen Tetrajodfluorescein zur Emulsion, empfindlich für alle Farben des Spektrums durch Zugabe sehr kleiner Mengen von Isocyaninfarbstoffen, insbesondere von Pinachrom und Pinachromviolett. Dieser sog. panchromatische Negativfilm gewinnt immer mehr an Bedeutung. Seine Einführung in die Technik ist bedingt durch die Änderungen im Beleuchtungswesen und ermöglicht durch die Auffindung sog. Desensibilisatoren durch Lüppo-Cramer.

Kinonegativfilme, Rollfilme, Packfilme, Porträtfilme haben sehr ähnliche Emulsionen. Die Empfindlichkeit wird in Deutschland in Scheiner-Graden gemessen; sie schwankt bei Negativfilmen zwischen 15 und etwa 20° Scheiner für weißes Tageslicht. Kinopositivfilme haben eine wesentlich geringere Empfindlichkeit von etwa 5—7° Scheiner. Deren Emulsion ist feinkörniger; sie besteht im wesentlichen aus Bromsilber. Sie wird nur in ihrer natürlichen Blauempfindlichkeit hergestellt. Sehr ähnlich ist die Emulsion des Dublfilms zusammengesetzt, und auch reproduktionstechnische Filme (Tiefdruckfilme und ähnliche) haben solche feinkörnigen, mäßig empfindlichen, ziemlich kontrastreich arbeitenden Emulsionen. Röntgenfilme haben auf jeder Seite der Folie, die in manchen Ländern schwer entflammbar sein muß, eine mäßig empfindliche Negativemulsion. Dieser können Zusätze beigefügt werden, welche die Emulsion spezifisch empfindlich gegen Röntgenstrahlen machen. Um die Emulsionsschicht gegen die bei der Verwendung mögliche mechanische Beanspruchung widerstandsfähiger zu machen, wird auf die Emulsionsschicht noch eine ganz dünne Schutzschicht aus reiner Gelatine aufgetragen. Auch die Opalfilme

tragen nach dem *D. R. P.* 469 826 der MIMOSA A. G. Emulsionsschichten auf beiden Seiten der Folie, wobei die auf der Rückseite befindliche Emulsion erheblich lichtempfindlicher ist als die der Vorderseite. Diese Opalfilme werden insbesondere zu Reklamebildern verwendet, welche bei Tag als Aufsichtsbilder, in der Nacht unter künstlicher Durchleuchtung als Durchsichtsbilder wirken müssen. Die Emulsion ist eine Chlorbromsilberemulsion, was auch bei den Diapositivfilmen der Fall ist, bei denen es erwünscht ist, durch die Entwicklung allein dem Silberniederschlag verschiedene Farbtöne zu erteilen. Das Fertigmachen der verschiedenen Filmarten schließt sich eng an die Methoden der Papierverarbeitung an, nur daß naturgemäß alle Arbeiten bei rotem, oft sehr schwachem Lichte vorgenommen werden müssen. Das Schneiden der Kinofilme geschieht auf Schneidmaschinen mit Kreismessern, wobei die nun 35 *mm*, 16 *mm* oder 9 *mm* breiten Streifen selbsttätig wieder zu glatten Rollen aufgerollt werden. Packfilme oder Blattfilme werden auf Längs- und Querschneidern unmittelbar in die gewünschten Formate geschnitten. Bei der Weiterbehandlung der so erzielten Rollen, Röllchen und Formate wird sehr viel Handarbeit gebraucht, bis der fertige Filmpack, der Rollfilm, der Röntgenfilm in seiner Spezialpackung u. s. w. vorliegt.

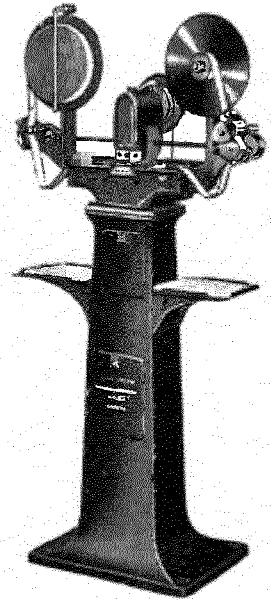


Abb. 215. Perforiermaschine von KARL GEYER, Berlin.

Eine Sonderarbeit ist das Perforieren des Kinofilms. Im Gegensatz zu früher, wo der Verarbeiter den Film selbst perforierte, verlangt er ihn heute fertig perforiert. Die Perforiermaschine, welche die Abb. 215 in einer Konstruktion von KARL GEYER zeigt, stanzt an beiden Außenseiten des Filmstreifens je vier rechteckige Löcher mit abgerundeten Ecken bei jedem Hube aus. Eine solche Maschine perforiert 200 *m* Film in der Stunde. Der fertig perforierte Film wird in Blechdosen mit gewelltem Deckel in Längen von 60, 120 und 240 *m* verpackt. Die Blechdosen werden vorteilhaft als Schutz gegen von außen einwirkende Überhitzung des Films mit Hartpappe ausgelegt.

Die Perforation ist durch die Beschlüsse des internationalen photographischen Kongresses in Paris im Jahre 1925 genormt. Ergänzt wurde die Normung durch die Bestimmungen des Kongresses in London 1928 über die Form der Perforationslöcher beim Positivfilm, für den das Rechteck mit nur wenig abgerundeten Löchern vorgeschrieben wurde. Derselbe Kongreß hat außerdem verfügt, daß für die Zwecke der Amateurkinematographie in Zukunft als Positivfilm nur schwerentflammbarer Film, also Acetatfilm, verwendet werden soll.

Man hat den Versuch gemacht, das Silber des Positivkinofilms durch farbige Pigmente oder Lasurfarben zu ersetzen unter Anwendung des Chromatgelatineverfahrens als lichtempfindlichen Prozesses. Neuerdings sieht man auch Cellophanfilme, deren violettschwarz gefärbte Bilder nach dem Diazotypie- (Ozalid-) Verfahren hergestellt sind. Es läßt sich noch nicht klar erkennen, ob diesen Verfahren eine größere technische Bedeutung zukommt.

Prüfung des lichtempfindlichen Films. Diese erstreckt sich auf seine photographischen Eigenschaften und beim Kinofilm, insbesondere beim Positivkinofilm, auch auf seine Festigkeitseigenschaften, die für den fertigen Rohfilm die gleichen sind wie für die Filmfolie.

Photographisch wird der Film geprüft auf seine Lichtempfindlichkeit, auf die Verteilung dieser Lichtempfindlichkeit auf die verschiedenen Teile des Spektrums oder auf die Farbempfindlichkeit, auf die Gradation, das Auflösungsvermögen und auf die Bildfarbe, auf das Haften der Emulsion an der Unterlage, auf die Tonungsfähigkeit und Färbbarkeit der Emulsion. Verwendet werden dazu die üblichen Methoden der photographischen Technik. In der Praxis dominieren auch noch fast allgemein die rein empirischen Methoden, wie sie sich aus der Verwendung selbst ergeben. Das gilt insbesondere auch für den Kinofilm. Das Aussehen des Bildes auf der Projektionswand ist bestimmend für die photographische Qualität, und das Verhalten beim vielmaligen

Lauf durch die erhitzende Projektionsmaschine ist ebenso bestimmend für die Beurteilung der Festigkeitseigenschaften des Films.

Wirtschaftliches. Die technische Entwicklung des Films verdankt man in weitem Maße der EASTMAN KODAK COMPANY in Rochester. Wohl war der Reverend GOODWIN patentrechtlich ein Vorläufer, aber wirklich erfunden und praktisch ausgearbeitet wurde der Celluloidfilm von der KODAK CO., die auch heute noch etwa 60% des Weltbedarfes an Filmerzeugnissen aller Art herstellt. Ein großer Teil des übrigbleibenden Filmbedarfs der ganzen Welt wird von Deutschland gedeckt. Hier war es vor allem die *Agfa*, die heute in der *I. G.* aufgegangen ist, welche in ihrem Werk Wolfen bei Bitterfeld die Herstellung insbesondere auch des Kinorohfilms so organisierte, daß die Fabrikation auch nationalökonomisch von Bedeutung geworden ist. Das Werk beschäftigt gegen 5000 Arbeiter und Angestellte. Der Monatsbedarf an Baumwolle soll 100 000 *kg*, an Schwefelsäure 150 000 *kg*, an Salpetersäure 500 000 *kg* erreichen. Der Bedarf an Silber in Form von Silbernitrat soll den Bedarf der Münze eines Großstaates überschreiten. Es existieren noch eine ganze Anzahl anderer nicht unbedeutender Rohfilmfabriken in Deutschland (HAUFF-LEONAR A. G., Wandsbek, HERZOG & Co., Bremen, MAX HOFMANN, Würzburg, ERNST LOMBERG, Langenberg, MIMOSA A. G., Dresden, OTTO PERUTZ G. M. B. H., München, ZEISS-IKON A. G., Dresden), außerdem eine Filmfolienfabrik als Teilanlage der DEUTSCHEN CELLULOIDFABRIK in Eilenburg. Man schätzt die Jahreserzeugung an Filmen aller Art auf der ganzen Welt auf 30 000 000 m^2.

Im Jahre 1928 betrug die Ausfuhr aus Deutschland von Kinorohfilm rund 73 Million. *m* im Werte von 15 Million. M. Die Einfuhr erreichte 17 Million. *m* im Werte von 2,7 Million. M. Der Verbrauch an Rohfilm-Kinofilm in Deutschland selbst wird ebenfalls zu etwa 75 Million. *m* angegeben.

Literatur: FRITZ WENTZEL, Die Photographisch-chemische Industrie, Technische Fortschrittsberichte, Bd. X, Dresden 1926. – W. NAUCK und ERICH LEHMANN, Fabrikation und Prüfung der photographischen Materialien. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin 1928. *K. Kieser.*

Filter und Filterpressen. Filter sind Apparate zur Trennung fester und flüssiger Körper mittels Filtermaterialien, welche mit Unterbrechungen oder Zwischenräumen versehen sind, um die Flüssigkeit, das Filtrat, hindurchzulassen und die festen Teile, den Rückstand, festzuhalten. Filterfläche ist die gesamte Oberfläche des Filtermaterials, freie Durchgangsfläche die Summe der Zwischenräume und Durchtrittsgrad das Verhältnis beider. Die Tragfläche ist die gesamte Oberfläche abzüglich der Zwischenräume.

Die Filtermaterialien zerfallen in solche, bei denen die Zwischenräume durch Lochung, durch Zerstückung und durch Zerfaserung hergestellt sind.

1. Gelochtes Filtermaterial. Hierfür kommen weiche und starre Platten, Bleche, Bretter, Schichten aus Metall, Stein, Steinzeug, Porzellan, Glas, Holz, Leder, Gummi, Horn, Stoff, Pappe, Papier, Kunststoff in Betracht; die starren werden an den Rändern gelagert oder anderweitig gestützt, die weichen werden an den Rändern festgespannt, geklemmt, übergeschlagen, aufgehängt u. s. w. Die Löcher sind rund, oval, quadratisch, eckig, sternförmig, länglich, schlitzartig oder von sonstiger Gestalt, die möglichst viel freie Durchgangsfläche schafft, aber doch genügend Festigkeit dem verbleibenden Rest der Tragfläche gewährleistet. Mitunter werden besondere Versteifungsrippen oder Verstärkungen, die auf Druck oder Zug beansprucht werden können, angebracht. Hierher gehören die durch feste oder nebeneinander angeordnete Roste gebildeten Rostflächen, die Gitterwerke, Lochsteine oder aus einzelnen Steinen zusammengebauten Gitterböden. Die Löcher sind vielfach konisch, d. h. unten weiter als oben, oder durch Aufbördelung hergestellt. Hierdurch wird vermieden, daß sich Teilchen in den Löchern festsetzen und sie verstopfen. Die Größe der Löcher richtet sich nach den Abmessungen der abzuscheidenden festen Teile. Das gelochte Filtermaterial wird im allgemeinen für gröbere Teile verwendet, wie Steine, Erze, Kohle, Sand, Späne, starre Fäden, Streifen, grobe Fasern, Gewebe u. dgl.

2. Zerstückeltes Filtermaterial. Es bildet durch seine Aufschichtung mehr oder weniger große Zwischenräume für die Filtration. Die einfache Aufschüttung genügt bei Körpern von kleiner Berührungsfläche, wie Kies, Sand, Kieselsäuregel, Koks, Krystallen, Erde, Pulver, Kork; dagegen muß bei Körpern von großer Berührungsfläche die Ausbildung von Zwischenräumen berücksichtigt werden. Durch Aufschwemmen mit Flüssigkeit erhält man kleinere Zwischenräume, durch Verkittung, Verklebung, Verlötung, durch Brennen unter Zusatz von flüchtigen oder leichtlöslichen Substanzen oder durch sonstige feste Vereinigung erhält man aus

dem zerstückelten Material Filterplatten, also mehr oder weniger poröse Körper, wie die Filter von PASTEUR, CHAMBERLAND, BERKEFELD, SCHULER; auch die Drainrohre sind hier zu nennen. Das zerstückelte Filtermaterial, auch Kornfilter genannt, spielt in der Natur eine sehr große Rolle zur Abscheidung der gröbsten und der feinsten Teile.

3. Zerfasertes Filtermaterial. Verwendet werden sämtliche Fasermaterialien, teils nach größerer oder geringerer Bloßlegung der Fasern, teils nach Verfilzung, Verflechtung oder Verwebung. Oft dienen die losen Fasern von Torf, Wolle, Baumwolle, Bast, Leinen, Cellulose, Asbest als Filtermaterial. In die gleiche Reihe gehören Büschel oder willkürliche Anordnungen von Drähten, Spänen, dünnen Streifen von Metallen, Holz, Pflanzen. Verfilzte Fasern von Cellulose bilden das gewöhnliche Filtrierpapier, das durch Aufschlämmen mit Wasser gewonnen wird. In gleicher Weise werden Fasern von Asbest, Pflanzen und Glaswolle auf siebförmigen Unterlagen niedergeschlagen. Dickere Schichten faseriger Substanzen werden vorteilhaft auf mehrere Unterlagen (Siebe) hintereinander verteilt, andererseits werden sie durch Siebe oftmals so weit zusammengepreßt, daß sie eine bestimmte Durchlaßfähigkeit ergeben, somit auch einen bestimmten Widerstand. Die Festigkeit der Verfilzung hängt von der Lagerung und Verklebung ab. Sie soll selbst größeren Drucken widerstehen und auch chemisch unverändert bleiben. Die Papierfaser wird daher für saure Flüssigkeiten meist oberflächlich pergamentiert. Zu dickeren Massen ist die Faser verfilzt im eigentlichen Filz, in der Pappe, im Papierfilz. Die Fasern können durch Schellack, Harz, Kunstharz, durch Metallverspritzung, durch Vernähung miteinander verbunden werden. Verwebung liegt vor in den eigentlichen Geweben aus Wolle, Baumwolle, Jute, Leinen, Asbest, Glaswolle, Verflechtung in den Siebgespinsten aus Faden, Draht, Haar. Ähnlich dem Gewebe ist der Schwamm, sowohl der natürliche wie der künstliche aus Gummi, Lappen u. s. w. Für stärkere Säuren werden Wolle, Wildseide (Anapheseide) (*D. R. P.* 464 896) oder nitrierte (E. MÜLLER, *E. P.* 12867/98; HERING, *D. R. P.* 72969) oder schwach verkohlte Gewebe (METALLBANK, *D. R. P.* 275 662) benutzt. Meist werden Kombinationen der 3 Arten Filtermaterial in der Weise gebildet, daß die gröberen die Unterlage für die feineren schaffen, oder auch so, daß mehrere Filter hintereinander angeordnet werden, beginnend mit dem gröbsten Material. Hierdurch wird erreicht, daß die Abscheidung der gröbsten Teilchen im gröbsten Filter und der feinsten im feinsten erfolgt. Wenn nämlich auch die äußere Filteroberfläche am wirksamsten ist, so dringen doch die Teilchen allmählich ins Innere und verstopfen die Zwischenräume. Zerfasertes Filtermaterial wird für feinere und allerfeinste Teilchen verwendet. Es muß natürlich durch chemische Behandlung vor der Verwendung von den Substanzen befreit werden, die vom Filtrat ferngehalten werden sollen.

Die Form des Filters richtet sich nach folgenden Gesichtspunkten. Bei möglichst geringer Raumbeanspruchung soll die Filterfläche möglichst groß, schwer verstopfbar, leicht zu reinigen, druckfest und in ihrer Leistungsfähigkeit ständig kontrollierbar sein. Die einfachste Form ist die ebene Fläche, senkrecht oder waagerecht, in ersterer Form in der Filterpresse, in letzterer in der Nutsche verwendet, zylindrisch in den Filterröhrchen, Hülsen, Trommeln und Schlauchfiltern. Ähnlich sind die Beutel-, Kasten- und Taschenfilter, flacher die Rahmenfilter. In den Laboratorien ist am gebräuchlichsten die konische Form, gebildet aus einem Halbkreissektor, der sich an die im Winkel von 60° geneigte Trichterwandung anlehnt. Die Vergrößerung der Filterfläche wird meist durch Parallelschaltung erreicht, seltener durch Hintereinanderschaltung. Parallelfilter sind die Filterpressen, hintereinander geschaltete Filter die Schichtenfilter. Körnige Filter werden meist mit Unterlagen gröberen Materials versehen; doch wird auch der natürliche Schüttwinkel benutzt, der sich durch Aufschichtung zwischen durchbrochenen Wänden ergibt. Als Unterlagen kommen in Frage Roste, Rahmen, Siebplatten, Bleche, Grobfasern, Grobkorn,

jedenfalls ein Material mit größeren Zwischenräumen, die durch die feineren des darauf liegenden Materials in viele kleine und kleinste umgewandelt werden. Nur die starren Filterflächen aus Stein, Metall, Holz benötigen keine Unterlage.

Da das Filtermaterial dem Durchtritt der Flüssigkeit Widerstand entgegensetzt, muß ein bestimmter Filterdruck hergestellt werden, der der Größe und Form der Zwischenräume angepaßt wird. Die Filtrationsgeschwindigkeit nimmt in dem Maße ab, wie sich die Zwischenräume durch die Abscheidungen verlegen. Man sucht daher die Filtration so zu leiten, daß die Abscheidungen in das Innere der Filter nicht eindringen, sondern mehr auf der Oberfläche haften bleiben, weil sie dann leichter zu entfernen sind, sei es durch Waschen, Bürsten, Abkratzen oder Reiben. Der Druck wird entweder durch natürliches Gefälle erzeugt oder künstlich durch Pumpen oder Saugen erhöht. Druckerhöhung wird verwendet bei den Filterpressen und Druckfiltern, Saugung bei den Nutschen und Vakuumfiltern. Schleimige oder äußerst feine Niederschläge werden mit möglichst geringem Überdruck filtriert. Eine besondere Abart bilden die Zentrifugen (s. d.), bei denen die Zentrifugalkraft zum Hindurchtreiben benutzt wird. Gesteigert wird die Trennung der festen und flüssigen Körper durch Zusammenpressen der Rückstände unter hohem hydraulischem oder Schraubenspindeldruck nach Einhüllen in Beutel, Säcke, zwischen Platten oder Wänden mit Zwischenräumen oder durch Hindurchpressen von Luft. Durch hohen Druck läßt sich aus pflanzlichen oder tierischen Geweben der flüssige Bestandteil, Öl (s. Fette und Öle) u. s. w., gewinnen. Auch die Capillarität wird zum Abscheiden der flüssigen Bestandteile benutzt, indem man die breiigen Massen auf porösen Unterlagen ausbreitet und absaugt.

Die Technik des Filtrierens mag noch kurz erläutert werden. Im allgemeinen werden zur Entlastung der Filter die festen Bestandteile von den flüssigen durch Absetzenlassen vor dem Filtrieren möglichst abgeschieden, wozu besondere Klärvorrichtungen benutzt werden. In ihnen sammeln sich die Teilchen geschichtet nach ihrer Größe an, d. h. die groben Teilchen schlagen sich zunächst nieder und zum Schluß die allerfeinsten. GRÖNDAL und RAMÉN (*D. R. P.* 419 284) unterstützen die Sortierung durch Luftdurchblasen, wodurch die feinsten Teilchen länger in der Schwebe gehalten werden. Feine Teilchen werden vielfach durch Zusatz von Klärmitteln, wie Sägespänen, Asbest, Talk, Kalk, Ton, niedergeschlagen, Öltröpfchen durch Fullererde, Ton, Kalk, rohe Cellulose, Haselholzwolle u. s. w. Oft genügt schon längeres Erhitzen zum Zusammenballen. Durch Beseitigen der größten Menge Flüssigkeit und wiederholtes Aufrühren mit Wasser kann das Auswaschen der Rückstände vereinfacht werden. Andererseits muß das den Filterpressen, Nutschen oder Zentrifugen zugeführte Gemisch, wenigstens zum Schluß, möglichst gleichmäßig sein, was durch gutes Umrühren bewirkt wird. Besonders schwierig sind schleimige Substanzen sowie feine Niederschläge zu filtrieren. Höhere Temperatur ist infolge der Verringerung der Viscosität fast immer vorteilhaft.

Laboratoriumsfilter. Die wesentlichsten Filteranordnungen für das Laboratorium sind folgende:

Bei dem Laboratoriumstrichter mit geneigten Wänden ist bekanntlich die Leistungsfähigkeit bei glatt anliegendem Filterpapier am größten, wenn das Filtrat das Ablaufrohr ohne Luftblasen ausfüllt. Noch größere Steigerung tritt ein, wenn sich das Ablaufrohr im oberen Teil etwas verengt, aber oberhalb der Verengung sich an der Treffstelle des konischen Teiles erweitert. Die Saugwirkung des Filtrats wird durch Verlängerung des Ablaufrohrs erhöht, noch mehr aber durch Hervorbringung eines Vakuums auf der Ablaufseite durch Verbindung mit einer Saugflasche oder mit einem luftverdünnten Raume, in dem das Aufnahmegefäß untergebracht ist. Die hierfür benötigte Festigkeit des untersten Filterteils wird durch die WITTsche Filterplatte (*B.* 19, 918 [1886]), eine kreisförmige gelochte Platte mit abgeschrägten Kanten, die, mit etwas überragenden Filterpapierscheiben bedeckt, guten Abschluß gegen die Seiten gibt, leicht erreicht, desgleichen durch ihre feste Angarnierung (HIRSCH, *Chem.-Ztg.* 12, 340 [1888]). Doch können auch in den unteren konischen Teil Unterlagen aus gekörntem und faserigem Material gebracht werden. Eine zweite Möglichkeit, die Leistung des Trichters zu steigern, besteht in der Fältelung des Filtrierpapiers, also in der Vervielfachung der Filterfläche, aber hierbei wird der unterste Teil leicht zu stark beansprucht,

falls er nicht durch Siebkonus verstärkt wird. Ähnlichen Effekt erreicht PONCET mit Riefenwandung des Trichters, wobei man aber glattes Filter benutzen kann. Auch Siebe in Trichterform werden als Unterlage verwendet, desgleichen Gewebe, die auch für sich allein zu gebrauchen sind, entweder zusammengelegt wie das Papierfilter oder als mehr oder weniger ebene Fläche im Rahmenfilter, einem Rahmengestell, über dessen Leisten das Filtertuch gespannt wird. Für saure Flüssigkeiten benutzt man Wollstoff, für alkalische Baumwolle, sonst Leinen, Jute u. s. w. Zur Unterbringung größerer Flüssigkeitsmengen gibt man dem Stoffilter auch die Form einer Düte, eines Beutels, eines Sackes oder einer Tasche; diese Formen haben noch den Vorteil, daß am Schluß des Filtrierens das Gewebe mit dem Niederschlag abgepreßt werden kann, um den größten Teil des Flüssigkeitsrestes zu entfernen. Natürlich können die Gewebe noch mit Filtrierpapier belegt werden, um feinere Niederschläge aufzuhalten. Zur Bewältigung größerer Flüssigkeitsmengen unter Benutzung der Saugwirkung bedient man sich der Nutschenlaboratoriumsfilter, die sich von den Saugflaschen durch Fortfall des Ablaufrohrs unterscheiden, aber besonders verstärkte Filterflächen erhalten müssen, entweder Rippen oder Wölbungen (*D. T. S.*). Die Filtereinsätze werden mit dem oberen Teil fest verbunden oder für sich herausnehmbar gemacht; zur Abdichtung dient Schliff oder Gummi. Filter für heiße oder kalte Temperaturen erhalten eigene Temperiervorrichtung, entweder direkt damit verbunden oder als Umkleidung oder in Form von Rohrleitungen (Heizschlangen). Diese Vorkehrungen sind notwendig, wenn Erstarrung und Verstopfung zu befürchten ist. Flüssigkeiten mit giftigen oder belästigenden Dämpfen werden in geschlossenen Räumen behandelt, oder die Filtriervorrichtung wird mit dicht abschließenden Deckeln versehen, die nur für die einzelnen Manipulationen Handhaben, Stutzen oder sonstige Vorkehrungen besitzen. Hierher gehören auch leichtentzündliche Flüssigkeiten, wie Äther, Benzol.

Das Filtrierpapier als wesentlichstes Laboratoriumsfiltermaterial besteht aus der Verfilzung möglichst reiner Cellulosefasern, entsprechend dem Verwendungszweck. Es filtriert umso schneller, je krystallinischer die Niederschläge sind; doch gibt es auch besondere Schnellfiltrierpapiere und Filter für schleimige und feine Niederschläge, die sofort ein blankes Filtrat ergeben, während sonst mehrmaliges Aufgeben erforderlich ist. Für analytische Operationen legt man besonderen Wert auf Asche- und Stärkefreiheit, auch auf glatte Wandungen, um die Niederschläge leicht abnehmen zu können. Für Schnellfiltration wird oft kreppartiges Papier verwendet. Die Festigkeit gegenüber Belastung oder Druck wird durch Härtung, meist Pergamentierung, bewirkt, desgleichen die Widerstandsfähigkeit gegenüber heißen und starken Säuren und Alkalien. Besondere Formen stellt man her für Nutschbecher, Extraktionshülsen und für dickwandige Filtermassen für Weine, Liköre, Bier und Pflanzensäfte, desgleichen zum Absaugen von Krystallen. Für Kolloide wird von SCHLEICHER & SCHÜLL ein Ultrafilterpapier mit Eisessigkollodiumüberzug erzeugt.

Das Filtrierpapier ist in der letzten Zeit für gewisse Zwecke durch anorganische und organische Feinfilter ersetzt worden. Von den anorganischen Stoffen kommen Porzellan, Glas und Quarzglas in Frage. SCHOTT & GEN., Jena, bringen poröse Filterplatten aus gemahlenem Glas, das nach Teilchengröße sorgfältig gesichtet und im Ofen ohne jedes fremde Bindematerial gesintert und gefrittet wird, auf den Markt. Gleichmäßigkeit der Teilchengrößen und sorgfältiger Brand verbürgen Gleichmäßigkeit in der Größe der Poren der fertigen Platten. Ihre Dicke ist so gewählt, daß sie 1 *Atü.* aushalten. Diese Glasfilterplatten werden in geeignete Glasrohre eingeschmolzen und finden Verwendung als Filtertiegel, Nutschenfilter, auch mit abgedichtetem Schliffrand, als Auflage für Extraktionsapparate, als ALLIHNsche Röhrchen. Die Porengröße kann von 120–5 μ schwanken, je nach der Feinheit der zu behandelnden Niederschläge. Die Glastiegel lassen sich bis 150° erhitzen, im elektrischen Ofen sogar bis 600°. Bei höheren Temperaturen bis 1300° kann man nach denselben Prinzipien hergestellte poröse Quarzglastiegel verwenden, die allerdings schwieriger in der Anfertigung sind. Die Glasfiltertiegel stehen im Wettbewerb mit dem Porzellanfiltertiegeln, wie sie von HALDENWANGER, der STAATLICHEN PORZELLANMANUFAKTUR, Berlin, der STAATLICHEN PORZELLANMANUFAKTUR, Meissen, hergestellt werden. Porenraum, Porendurchmesser, Filtrationsgeschwindigkeit, mechanische Festigkeit, chemische Widerstandsfähigkeit, Herstellungsmöglichkeit der Formen – alle diese Eigenschaften lassen sich selten vollständig vereinigen; man muß daher verschiedene Massen nehmen, wenn man die mechanische Festigkeit oder den chemischen Widerstand oder die Filtrationsgeschwindigkeit in erster Reihe berücksichtigen will. Bei der STAATLICHEN PORZELLANMANUFAKTUR, Berlin, wird die poröse Masse mit den kompakten Seitenwänden am Boden der Tiegel verschmolzen. Bei HALDENWANGER werden dagegen die Tiegel durchweg aus poröser Masse hergestellt, aber ihre äußere Seitenwand mit Glasur belegt. Allerdings kann der Niederschlag in die Oberfläche des porösen Materials etwas eindringen, läßt sich aber durch Behandlung mit chemischen Reagentien wieder beseitigen.

Nach BECHHOLD-KÖNIG (*D. R. P.* 409 192) werden Ultrafiltergeräte aus feinstporiger Porzellanmasse hergestellt, deren Außenwand, soweit sie zum Abdichten dient, mit Glasur belegt ist. Das Sieb wird mit Ultrafiltermasse belegt, die durch Koagulation von Eisessigkollodium in Wasser oder Essigsäure hergestellt wird. Durch Abstufung der Eisessigkollodiumkonzentration und der Konzentration der Koagulationslösung läßt sich jede beliebige Porenweite der Ultrafilter erzielen. Man erhält so Porendurchmesser von 22–600 μμ. Wie Tiegel, so können auch Schalen, Nutschen, Ballonfilter, Nierenfilter u. s. w. imprägniert werden. ZSIGMONDY und BACHMANN stellen Membranfilter dar, die aus Nitrocellulose bestehen. Sie gleichen in ihrer mechanischen Beschaffenheit etwa dem Pergamentpapier; ihr Äußeres ähnelt dem weißen Glanzpapier oder Glacéhandschuhleder. Sie besitzen eine vollkommen glatte und glänzende Oberfläche und sind besonders dauerhaft. Gegen verdünnte Säuren und Gase sind sie widerstandsfähig und können in ihrer Porengröße allen Bedürfnissen angepaßt werden. Als Unterlage wird gewöhnlich Filtrierpapier verwendet, welches auf Siebplatten ebener oder konischer Form ruht. Ein Aggregat, bestehend aus Siebplatte, Aufsatzring und Gummidichtungsring als Zwischenlage, wird durch einen Doppelverschlußring zusammengehalten. Bereits ein leichtes Anziehen der Schrauben

genügt, um die flüssigkeitsdichte Einflanschung des Filters zu erzielen. Für die Filtration ist ein möglichst gutes Vakuum erforderlich (Wasserstrahlpumpe). Auch lassen sich die Filter für Hochdruck verwenden, wenn sie in einen druckfesten Raum eingeschlossen werden, wozu komprimierte Gase, wie Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff, dienen. Das Filter kann mit einer weichen Bürste und Wasser vom Niederschlag ohne weiteres befreit werden, jedoch muß das Vakuum dabei abgestellt sein. Durch die Membranfilter und Ultrafilter lassen sich Trübungen vollständig entfernen und feinstteilige und gallertige Niederschläge quantitativ zurückhalten. Besondere Membranfilter dienen für bakteriologische und serologische Zwecke. SIMON und NETH (Chemische Fabrik 1928, 41) geben eine vergleichende Zusammenstellung der Porzellan- und Glasfeinfilter im Laboratorium. WASMUTH (ebenda 1928, 405) und DICKEN (ebenda 1928, 633) machen nähere Angaben über Ultrafiltration. Über keramische Feinfilter für Großbetrieb s. später.

Technische Filter. Für den technischen Betrieb kommen hauptsächlich in Frage: Filterpressen, Druckfilter, Nutschen, Kornfilter und Zentrifugen.

Filterpressen bestehen aus reihenweise auf seitlichen Tragspindeln ruhenden Filterkammern, die durch starke Kopfstücke — ein festes und ein bewegliches — zusammengepreßt und mit durchlaufendem Eintrittskanal und Abläufen für das klare Filtrat versehen sind. Man unterscheidet Kammer- und Rahmenfilterpressen. Erstere haben erhabene Dichtungsränder für die Filtertücher, so daß die einzelnen Filterkammern durch den Zwischenraum zwischen zwei benachbarten Filtertüchern gebildet werden, letztere vergrößern den Raum für die abgeschiedenen festen Rückstände durch besondere Rahmen.

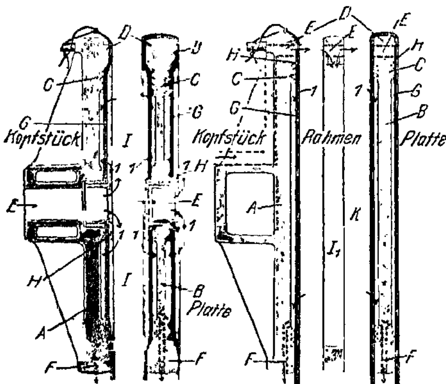


Abb. 216. Schnitt durch Kammerfilterpresse.

Abb. 217. Schnitt durch Rahmenfilterpresse.

Abb. 216 zeigt einen schematischen Schnitt durch die zur Kammerfilterpresse gehörigen Filterpressenteile (nach A. L. G. DEHNE). *A* ist das feste Kopfstück, *B* die Filterplatte mit den Riefen *C*, dem erhabenen Abdichtungsrande *D*, dem durchlaufenden Eintrittskanale *E*, dem Ablaufe *F* für das klare Filtrat, *G* das Filtertuch mit der Abdichtung *H* gegen den Eintrittskanal *E* und *I* die durch die beiden Filtertücher *G* gebildete Filterkammer. Die Pfeilrichtung gibt die Strömungsrichtung an. Abb. 217 stellt eine Rahmenfilterpresse dar mit den entsprechenden Bezeichnungen; doch kommt der Rahmen *K* zwischen den beiden hier mit den Riefen *C* eben verlaufenden Abdichtungsrändern *D* hinzu; der Eintrittskanal geht ferner vom Kopfstück *A* in den Abdichtungsrand *D* mit Abzweigung zum Rahmeninnern über, und die Abdichtung des Filtertuches *G* gegen den Eintrittskanal *E* wird durch den Abdichtungsrand *D* selbst bewirkt. Die Rahmen haben meist 25 *mm* Breite; ebenso breit werden daher die Filterkammern. Kammerpressen werden meist angewendet, wenn verhältnismäßig geringe Rückstände oder solche von schlammiger Beschaffenheit entstehen; sie fallen beim Öffnen der Presse ohne weiteres heraus. Rahmenpressen wählt man dagegen bei Gewinnung fester Filterkuchen, die zusammen mit dem Rahmen herausgenommen werden können. Die Kammerpressen sind leichter dicht zu halten, da bei ihnen Tuch gegen Tuch abdichtet, bei den Rahmenpressen aber Tuch gegen Rahmen; die Kammerpressen enthalten große Eintrittskanäle, die Rahmenpressen schmale, verstopfen sich also eher; in den Kammerpressen sind die Platten ganz von den Tüchern bedeckt, werden also nur von der reinen Lösung berührt, bei den Rahmenpressen dringt der Schlamm auch in die Kanäle der Platten und beschmutzt diese selbst. Doch ist die Leistungsfähigkeit beider Arten Pressen im allgemeinen die gleiche. Der Eintrittskanal *E* kann auch seitlich oben oder unten im Abdichtungsrande *D* liegen, auch außerhalb seiner. Die Abdichtung wird dann durch besondere Gummi- oder Stoffmanschetten oder Gummipuffer bewerkstelligt. Die Filtertücher brauchen dann natürlich keine Durchtrittslöcher zu erhalten. Die Abführung des Filtrats erfolgt durch die Plattenränder hindurch; die Austrittsöffnungen werden mit offenen Tüllen (Schnauzen) oder Hähnen oder Kniehebelverschlüssen, oft auch mit Kontrollgläsern versehen. Verschlüsse empfehlen sich für den Fall des Zerreißens eines Filtertuches. Die Abläufe münden in eine Ablaufrinne, offen oder bedeckt, die mit den Vorratsbehältern in Verbindung steht. Man ordnet auch einen sich über sämtliche Platten und bei den Rahmenpressen auch über die Rahmen erstreckenden allgemeinen Austrittskanal an, der, in gleicher Weise wie der Eintrittskanal abgedichtet, das Filtrat ev. mit Druck nach dem betreffenden Behälter hinleitet. Die Filtertücher werden, wie die Abb. 216 und 217 erkennen lassen, in doppelten Lagen über die Platten gehängt, bei den Kopfstücken aber nur das halbe Tuch mit Ösen befestigt. Besondere Wichtigkeit erheischt die Abdichtung nach innen und außen. Falten sind hierbei zu vermeiden, und die Verschraubung gegen den Eintrittskanal ist sorgfältig auszuführen. Die Kopfstücke, welche die einzelnen Platten und Rahmen begrenzen, werden durch kräftige Spindeln angezogen, die so lang sein müssen, daß die auseinandergeschobenen Platten und Rahmen bedient werden können. Die Spindeln werden daher mit drehbaren Traversen zum Ausschwenken versehen oder mit mehreren Gewinden oder mit Zahnradübersetzung, auch mit Winkelhebelverschluß (A. L. G. DEHNE) oder mit hydraulischem Verschluß versehen. Hierdurch soll nicht nur Zeit gewonnen, sondern auch

der vollkommene Verschluß gewährleistet werden, selbst bei Drucken von 10 *Atm.* Sehr wesentlich ist bei den Filterpressen die Auslaugung der Preßkuchen. Würde einfach das Waschwasser in den Eintrittskanal eingeführt werden, so würde es den kürzesten Weg von der Eintrittseite zur Auslaufseite gehen (in den Abb. 216 und 217 mit der Zahl *1* bezeichnet). Die übrigen Teile würden also überhaupt nicht oder nur sehr mangelhaft ausgewaschen werden. Man muß daher andere Wege einschlagen, wenn man nicht die Pressen entleeren und die Rückstände mit dem Waschwasser zu wiederholten Malen auf die Presse geben will. Man unterscheidet die einfache und die absolute Auslaugung. Bei der einfachen Auslaugung werden die Ablaufleitungen der ungeraden Nummern der Platten geschlossen und durch ein am feststehenden Kopfstücke an der Ecke sitzendes Ventil das Waschwasser eingelassen. Es durchdringt dann die Kuchen, sammelt sich hinter ihnen und fließt aus den Ablaufleitungen der geraden Plattennummern ab. Die absolute Auslaugung benötigt dreier durchgehender Kanäle, hiervon wird der untere und der eine obere mit jeder ungeraden und der zweite obere mit jeder geraden Platte verbunden. Durch den unteren tritt nach Abschluß des Eintrittskanals und sämtlicher Abläufe das Waschwasser ein in die ungeraden Nummern, verdrängt aus ihnen durch den oberen Kanal die darin verbliebene Luft und dringt nach Verschluß auch dieses Kanals durch die Filtertücher zu der einen Seite der Filterkuchen vor, löst die darin verbliebenen Laugen, gewinnt mit ihnen die andere Seite durch das zweite Filtertuch hindurch und strömt dann in den zweiten oberen Kanal ab. Es wird also jede einzelne Filterkammer in der gesamten Breitseite von dem einen Filtertuche zum anderen durchströmt. Da durch die einseitige Belastung der Filtertücher der Zusammenhang der Kuchen gestört wird, wird durch Drosselung der Ablaufflüssigkeit ein Ausgleich geschaffen. KROOG (MASCHINENFABRIK SANGERHAUSEN) süßt die Kuchen durch Einführung des Waschwassers von oben und Abführung nach unten, sonst in gleicher Weise, aus und bedient sich zur Luftabführung besonderer Luftschrauben, die beim Durchtritte des Wassers abgeschlossen werden. Hierdurch soll schärfere Scheidung der Lauge und des Waschwassers eintreten. Die Wirkung der Auslaugung wird vielfach durch Einblasen von Preßluft oder Dampf unterstützt. Sie wird durch Kontrolle der Ablaufleitung geregelt. Bei besonders großen Filterpressen, wo jeder einzelne Ablauf nicht beobachtet werden kann, werden von DEHNE selbsttätige Absperrvorrichtungen eingebaut, d. s. Siebevorrichtungen, die sich verschließen, wenn Trübungen die Siebe passieren. Gröbere Stücke werden von der Presse durch Einschaltung von Steinfängern ferngehalten, d. h. durch grobe Siebe, die in Siebtöpfen gelagert sind. Die Ablaufleitung wird bei leicht verdunstenden, giftigen oder feuergefährlichen Flüssigkeiten als geschlossenes Rohr ausgeführt; bei ersteren wird die gesamte Presse noch mit einer dicht schließenden, aber leicht abhebbaren Haube versehen. Die Platten werden zur Innehaltung bestimmter Temperaturen mit besonderen Heiz- bzw. Kühlkanälen ausgestattet, die durch durchlaufende Kanäle mit dem festen Kopfstücke in Verbindung stehen.

Die Filterplatten und Rahmen werden meist aus Holz – Eiche, Esche, Pitchpine – angefertigt, doch auch je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeiten aus Eisen, Bronze oder mit Überzügen aus Blei, Zinn, Hartgummi, Kupfer, Aluminium u. s. w versehen; auch Eisenrahmen mit Holzeinsätzen sind gebräuchlich. Die Platten erhalten als Unterlage für die Filtertücher Riefen mit unscharfen Kanten, eiserne Platten, meist gelochte Siebe; doch ergeben diese geringere Filterfläche. Die Filtertücher sind besonders feste Gewebe aus Baumwolle, Leinen, Wolle (Flanell), Kamelhaarstoff, Asbest, Asbestfasern, die mit Schellack oder Kunstharz verklebt sind (SÄURESCHUTZGESELLSCHAFT, *D. R. P.* 431 306, 421 512), angekohltes Gewebe, wie oben angegeben; sie richten sich nach Beschaffenheit, Temperatur, Druck, Feinheitsgrad der zu filtrierenden Flüssigkeit. Die Form der Platten ist meist viereckig (quadratisch), u. zw. mit Horizontal- und Vertikalkanten, doch auch mit Diagonallagerung; für eiserne Platten kommt auch Kreisgestalt vor. Für stark ätzende Flüssigkeiten, die die Tücher besonders auf Festigkeit beanspruchen, hat DEHNE eine Spezialausführung geschaffen, bei der die Tücherränder in einen ringsum verlaufenden Falz unterhalb der Dichtungsfläche verlegt und dort durch eingelegte Baumwollschnur festgehalten werden; die Dichtflächen selbst werden mit Auflagen von Pappe oder Gummi versehen. Hierdurch wird das Tuch nicht auf Dehnung wie sonst bei den Kammerpressen beansprucht, sondern nur auf Druck und hält selbst in morschem Zustande stark ätzende Laugen Monate aus, ohne jemals herausgenommen zu sein, was bei guter Kuchenbildung vermieden werden kann. Die Porzellanfabrik ROSENTHAL imprägniert die Filtertücher für Porzellanmasse mit Zinkchlorid, wodurch eine stärkere Verhornung der äußeren Gewebefasern sowie eine bessere Glättung der Oberfläche eintritt; daher lassen sich die Massen leicht abheben. Zur Erzielung eines vollkommen klaren Filtrats genügen häufig die doppelt gelegten Filtertücher nicht; es werden daher von DEHNE besondere Filterschichten aus Sand, Kohle, Asbest, Fasern u. s. w. in Dreikammerpressen gebildet, u. zw. vermittels Einsatzrahmen, die während des Betriebs herausgenommen werden. Das in Wasser aufgeschwemmte Filtermaterial wird in diese Rahmen eingeführt und verteilt und bildet in ihnen nach Verdrängung des Wassers das besonders für Brauereizwecke geeignete körnige oder faserige Filtermaterial. Für Rückstände von weicher Konsistenz führt DEHNE Membranfilterpressen aus; in ihnen werden die weichen Kuchen durch Membranen hydraulisch zusammengepreßt. Der feste Rückstand fällt bei der Öffnung der Kammerpressen, wie angegeben, ohne weiteres heraus; bei den Rahmenpressen wird er zusammen mit den Rahmen herausgenommen und abgelöst. Die Filtertücher brauchen erst nach Verstopfung ihrer Poren herausgenommen und gewaschen zu werden. Hierzu bedient man sich besonderer Waschmaschinen, meist horizontaler durchlochter Zylinder mit Vor- und Rückwärtsbewegung oder in Kammern geteilter Zylinder, welche bei der Drehung durch die Reibung der Tücher aneinander oder an den Wänden unter Zuhilfenahme von durchfließendem kalten oder warmen Wasser die Schmutzteilchen ablösen.

Die Filterpressen haben je nach ihrer Verwendung eine Sonderausbildung erhalten. So werden von den ENZINGER-UNION-WERKEN, Mannheim, für die Filtration von Bierflüssigkeit die Schalen oder Teller zur gegenseitigen Abteilung mit sehr

leicht auswechselbaren Weichgummidichtungen in so reichlichen Dimensionen versehen, daß sie nur leicht angezogen zu werden brauchen. Schmutzecken und -winkel werden hierdurch mit Sicherheit vermieden. Umlaufen des Kuchens durch trübes Bier wird ferner vollständig ausgeschlossen. Bei der PRANDTL-Filterpresse werden zur Gewinnung des in den Gelägern enthaltenen Bieres Filterpressen verwendet, welche möglichst kurze und weite Verbindungskanäle zwischen Filterfläche und Ein- und Auslauf erhalten, so daß tote Winkel, welche Infektionsgefahr mit sich bringen, vermieden werden. Außerdem wird der Rückstand in sehr trockener Form geliefert. Das Auswaschen der Filterkuchen wird bei G. A. SCHÜTZ, Wurzen, durch einen Gegendruckapparat begünstigt, ein besonders konstruiertes Drosselventil, welches bei der vollkommenen Auslaugung einen hinter allen Kuchen gleich starken hydraulischen Gegendruck bewirkt, wodurch das für den Erfolg der Auslaugung schädliche Auflockern der Kuchen durch die Waschflüssigkeit vermieden wird. Man kann hierdurch mit geringem Wasserverbrauch die volle Auswaschung der Kuchen erzielen.

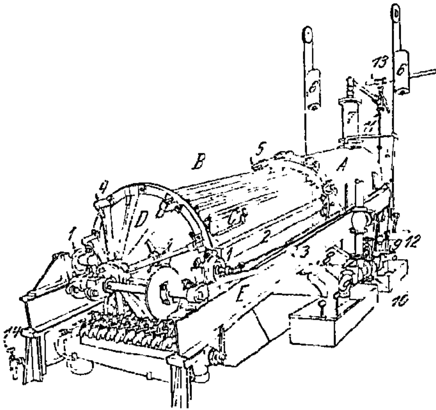


Abb. 218. KELLY-Filterpresse von WEGELIN & HÜBNER, Halle, mit Schlammkuchen, fertig zum Entleeren. Wagen ausgefahren, ein Stück Kuchen entfernt, wodurch der Filterbeutel sichtbar wird.

Die ziemlich beträchtliche Handarbeit beim Öffnen, Schließen und Reinigen der Filterpressen hat zur Konstruktion der KELLY- und der SWEETLAND-Filterpresse geführt, von denen die erste von WEGELIN & HÜBNER, Halle, die zweite von der SANGERHAUSER AKTIEN-MASCHINENFABRIK, Sangerhausen, hergestellt wird.

Die KELLY-Presse (Abb. 218) besteht aus einem liegenden Hohlzylinder *A* mit Deckel *D*, an welchen die der Zylinderwandung in ihrer Höhe sich anpassenden stehenden Filterplatten *C*, jede mit besonderem Ablauf, angeschlossen sind. Die Filterplatten bilden starre Elemente und bestehen aus doppelt gekrümmten Drahtnetzen, über welche in der Längsrichtung Beutel aus Filtertuch, die hinten fest zugeklemmt werden, gezogen werden. Die Drahtnetzplatten werden selbst bei hohem Druck gut auseinandergehalten und führen das klare Filtrat nach einem unteren Sammelkanal ab. Die Platten *C* stehen nahe nebeneinander, um den Raum möglichst auszunutzen; sie sind fest mit dem Deckel *D* verbunden und werden daher mit ihm zusammen herausgezogen. Hierfür dient ein auf einer schiefen Ebene *E* rollender Wagen, der mit Gegengewichten *6* versehen ist. Der Verschluß und die Öffnung des Deckels *D* wird durch eine einzige Hebelbewegung auf 10 Abschlußriegel am Rand übertragen, benötigt daher nur einen einzigen Mann für einige Sekunden. Durch besondere Sicherheitsvorrichtungen wird diese Manipulation während des Filtrierens unmöglich gemacht. Ein Arbeiter kann 10—12 KELLY-Pressen bedienen. Die Wirkungsweise ist folgende:

Nach Schließung des Deckels *D* und Öffnung des Einlaufventils *10* füllt sich der Zwischenraum zwischen den Filterplatten *C* mit der zu filtrierenden Flüssigkeit und verdrängt die Luft durch den Regulator *7*, bis sich dieser durch den Flüssigkeitszutritt abschließt. Der nun steigende Druck führt die festen Teilchen an die Filterplatten *C* heran, die sie vollständig bedecken, während das Filtrat durch die einzelnen leicht kontrollierbaren Hähne abfließt. Die Filtration wird aber im Gegensatz zu den gewöhnlichen Filterpressen bereits unterbrochen, wenn die Filterkuchen noch nicht zusammengewachsen sind, was durch einen „Kuchenmesser" erkannt wird. Die Schlammzufuhr wird nunmehr unterbrochen und Preßluft eingeführt, die auch den Rest derselben verdrängt; das Absüßventil wird geöffnet und führt die Waschflüssigkeit im Gegensatz zu den üblichen Filterpressen auf demselben Wege an die Kuchen heran, indem sie gleichzeitig die noch verbliebene Preßluft durch den Regulator *7* verdrängt. Die Waschflüssigkeit verdrängt aus den Filterkuchen die Laugen nach dem KROOGschen Prinzip, indem sie sie vor sich hertreibt und so fast bis zum Schluß *konz.* Lösungen gewinnen läßt, was für ihre weitere Behandlung sehr wesentlich ist. Nach dem leicht kontrollierbaren Aussüßen wird zur Trocknung der Kuchen ein kleiner Luftüberdruck gegeben, der Zylinder *D* geöffnet, und durch sein und der Filterplattenkuchen Gewicht rollt der gesamte Inhalt nach außen, wo durch Preßluft, Dampf oder Wasserstrahl der Kuchen abgelöst — Abb. 218 stellt diesen Zeitpunkt dar — und dann der Deckel *D* mit den Platten *C* durch die Gegengewichte *6* wieder zurückgefahren und mit Hebel verschlossen wird. Die Platten sind leicht einsetzbar, falls die Filtertücher zu erneuern sind.

Die KELLY-Presse hat sich infolge ihrer großen Vorzüge, wie äußerste Beschränkung der Handarbeit, kürzeste Betriebsunterbrechung, Gewinnung starker Lösungen aus den Kuchen, Schonung der Filtertücher, die auf Plattendichtung nicht bean-

sprucht werden, geringe Temperaturerniedrigung infolge der kurzen Arbeitszeit, Arbeit unter beliebig hohem Druck, ziemlich schnell im Großbetrieb eingeführt; sie wird namentlich für die Zucker-, Phosphat-, Tonerde-, Soda- und Ölindustrie sowie für die Erzauslaugung gebraucht.

Die SWEETLAND-Filterpresse (Abb. 219 und 220) bedient sich der Filterplatten im Zylinder senkrecht zur Zylinderachse, u. zw. mit nur 5 *mm* Zwischenraum der einzelnen Kuchen.

Die Filterplatten *A* sind in die Decke eingehängt mittels leicht lösbarer Verschraubung *f* und jede für sich mit Absperrhahn *g* und Schauglas *h* zur Verbindung mit der Sammelleitung *i* versehen. Der Zylinder ist horizontal geteilt. Die obere Hälfte *B* ruht auf den Böcken *C*, während die untere *D* um das Scharnier *a* nach Lösung der Schwenkschrauben *E* nach unten klappbar ist. Zur Vereinfachung dieser Arbeit sind die Scharniere der Schwenkschrauben in einer Exzenterwelle *b* aufgehängt, die durch Zahnradvorgelege bei größeren Pressen hydraulisch um 180° gedreht werden kann. Beim Herumdrehen senken sich die Schwenkschrauben *E* und werden durch Nasen *m* und Anschläge *n*, wie in Abb. 219 sichtbar ist, seitlich ausgeschwenkt, so daß die untere Zylinderhälfte *D*, im übrigen durch Gegengewicht *F* gehalten, nach unten aufklappt. Der Filterkuchen kann nun durch Preßluft von den Filterplatten *A* zum Abfallen gebracht werden. Das Aussüßen geschieht nach der oben beschriebenen KROOGschen Methode der Saftverdrängung, also ohne Änderung der Flüssigkeitszuführung und unter Gewinnung starker Lösung. Nach *D. R. P.* 321 814 wird das Metallgewebe der Filterplatten breitgedrückt, damit der Filterkuchen sich leichter ablöst.

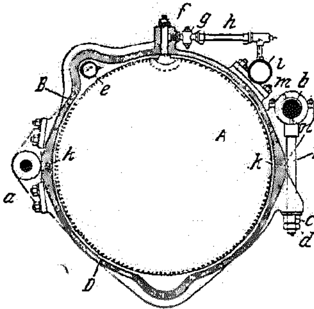


Abb. 219. Querschnitt

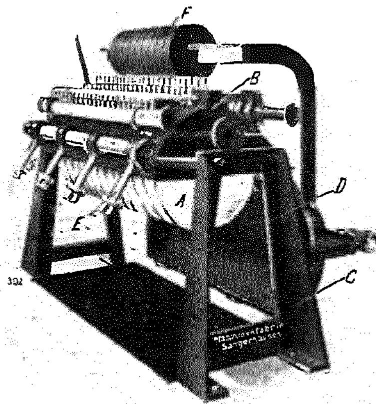


Abb. 220. Ansicht

der geöffneten SWEETLAND-Filterpresse der MASCHINENFABRIK SANGERHAUSEN.

Die Vorteile der gut eingeführten SWEETLAND-Filterpresse sind neben der äußerst einfachen Handarbeit und der geringen Betriebsunterbrechung durch das Öffnen der geringe Platzbedarf, die leichte Kontrollierbarkeit und die Schonung der Filtertücher, die übrigens bei der Leerung an ihrem Platz verbleiben.

Die KELLY-Presse und die SWEETLAND-Filterpresse können bereits als Druckfilter bezeichnet werden, also eine Unterabteilung der Filterpressen, bei denen die Flüssigkeit nicht in engen Kanälen zugeführt wird, sondern einen Druckbehälter anfüllt, worin die Siebe ausgebreitet sind. Die SEITZ-WERKE, Kreuznach, verwenden als Filtermaterial eine äußerst fein aufgespaltene Asbestfaser, die nicht nur eine sehr günstig filtrierende Wirkung, sondern auch eine gewisse oberfächenanziehende Kraft ausübt, also auch Adsorption zu Hilfe nimmt.

Vor Inbetriebsetzung des Anschwemmfilters wird eine bestimmte Menge der zu filtrierenden trüben Flüssigkeit, die ungefähr dem Inhalt des Filters entspricht, mit dem Asbestmaterial innigst gemischt. Hierdurch legen sich die kleinsten und feinsten Trubteile der Flüssigkeit an das Filtermaterial an und bilden eine filtrierende Schicht mit Dazwischenlagerung der äußerst feinen und mikroskopisch kleinsten Teilchen. Daher laufen die Filter sofort nach dem Ansetzen blank. Die einzelnen Filterkörper werden innerhalb eines fahrbaren stehenden Behälters in Rahmenform aufgehängt und ergeben bei äußerst sparsamem Asbestverbrauch eine sehr wirksame Filterfläche. Für die Essigfabrikation werden in filterpressenartiger Ausführung Asbestschlämmen verwendet, die einen absolut keimfreien, haltbaren, krystallklaren Essig herstellen.

Ebenfalls Asbest verwendet PESKA-UNION, Kreuznach, in Apparaten ganz ähnlicher Ausführung wie SEITZ, aber auch in der Form von horizontalen Platten (Tellern),

denen die Flüssigkeit mit geringem Druck zugeführt wird. Die Apparate von SEITZ und PESKA-UNION eignen sich für sehr große Flüssigkeitsmengen, die nur geringe Mengen fester Bestandteile enthalten. Scheidet sich der Niederschlag in Form eines festen Kuchens auf der horizontalen Siebfläche ab, so muß der Druckbehälter eine Vorrichtung erhalten, um die sich bildenden Risse auszuglätten und die Masse durchzuwaschen. Die Maschinenfabrik SANGERHAUSEN versieht deshalb das Druckfilter mit einem heb- und senkbaren Rührer, der die Risse zustreicht und beim Rückwärtsgang den trockenen Kuchen durch eine seitliche Tür aus dem Apparat ausräumt, ferner mit einer ringförmigen Brause, welche die noch verbliebene Flüssigkeit durch Waschwasser aus der Masse verdrängt.

Bei äußerst feinen Niederschlägen oder kolloidalen Teilchen, wie sie in der Kolloidmühle von PLAUSON hergestellt werden, verwendet PLAUSON (*D. R. P.* 337 731) übereinandergelegte Messingsiebe von ringförmiger Gestalt, welche durch axialen Druck aneinander gepreßt werden und so einen zylindrischen Hohlraum bilden, der mit der zu filtrierenden Flüssigkeit gefüllt wird. Bei einem Druck von ungefähr 150 *Atm.* wird die Flüssigkeit durch das Filter hindurchgepreßt, während die kolloidalen Teilchen auf der Innenwand zurückbleiben und sich zu einer mehr oder weniger dicken Haut anhäufen. Die Abscheidungen werden durch eine Schnecke abgenommen und durch eine enge mit Gegengewicht versehene Öffnung herausgepreßt. Ihre Konsistenz hängt von der nachgebliebenen Flüssigkeit ab. Bei der PLAUSONschen Ultra-Filterpresse, wie der Filterapparat bezeichnet wird, wirken nicht nur die Metallsiebfläche, sondern auch die von ihr zurückgehaltenen Abscheidungen als Filtermittel. Die Schnecke hat die Aufgabe, die Abscheidungen nicht über ein bestimmtes Maß hinaus anwachsen zu lassen und die überschießende Menge abzuführen. Die s. Z. an das PLAUSON-Filter geknüpften Erwartungen sind nicht erfüllt worden, da der Kraftaufwand in keinem Verhältnis zur Durchsatzmenge steht.

HELE-SHAW (*D. R. P.* 418 491) verwendet als Filterelemente Stapel zusammengepreßter, an sich undurchlässiger Blätter oder Platten mit unebenen Oberflächen, die mit durchgehenden Bohrungen versehen sind. Diese werden in 2 Gruppen zusammengefaßt, von denen die eine mit dem Flüssigkeitseintritt, die andere mit dem Flüssigkeitsaustritt in Verbindung steht. Die Flüssigkeit selbst ist daher gezwungen, durch die äußerst feinen Zwischenräume zwischen den einzelnen Blättern oder Platten von der einen Bohrung zur anderen ihren Weg zu nehmen. Die Abscheidung selbst erfolgt vor dem Eintritt, von wo sie durch Bürsten oder Schaber entnommen wird. Durch mehr oder weniger starkes Zusammenpressen des Filters kann die Durchflußgeschwindigkeit und die Filtrierfähigkeit geregelt werden.

Die Druckfilter, bei denen das Filtermaterial keramischer Art ist, werden später besprochen.

Der Filterpressendruck hängt von der Beschaffenheit der Flüssigkeit ab. Je gröber die Ausscheidungen, umso höher kann er gesteigert werden. Feine oder schleimige Niederschläge werden nur mit einigen Metern Fallhöhe filtriert, weil sonst die Teilchen in die Filterfläche hineingetrieben werden und die Poren zu schnell verstopfen. Für die Druckerzeugung verwendet man Pumpen, die bei schlammiger Beschaffenheit Kugelventile erhalten. Besonders gebräuchlich sind Membranpumpen, meist mit verstellbarem Hub, um die Fördermenge der Filterleistung anzupassen; in jedem Falle erhalten sie einen geräumigen Windkessel. Doch werden auch Plunger-, Kolben- und Zentrifugalpumpen gebraucht, der Platzersparnis wegen oft an der Wand montiert. Besonders beliebt sind Druckfässer (s. d. Bd. **IV**, 1), da sie die Zuführung entsprechend der Durchlässigkeit regeln, meist mit Rührwerk ausgerüstet zur Verhinderung von Verstopfungen und Ungleichheiten der Filterflüssigkeit.

Entsprechend den Großausführungen verwendet man für Laboratorien oder für den Versuchsbetrieb Handfilterpressen, gewöhnlich ohne Auslaugung, aber mit Handpumpen versehen, im übrigen ähnlich in der Ausführung, aber oft mit liegender Anordnung der Platten. Für ätzende Flüssigkeiten wird oft Porzellan oder Steinzeug benutzt.

Zu den Filterpressen rechnet man auch die hydraulischen und Spindelpressen, die in der Hauptsache aus 2 Preßplatten, einer festen und einer beweglichen, bestehen, die durch hydraulischen Druck oder durch Spindelübertragung gegeneinander gepreßt werden und das dazwischengelegte, in Preßtüchern oder Beuteln aufbewahrte Material mit sehr großer Kraft gegeneinander pressen. Hierdurch wird der allergrößte Teil des Flüssigkeitsrestes ausgeschieden, bei wertvollen Materialien zwecks Weiterverarbeitung, oder der Rückstand in möglichst trockene Form gebracht. An Stelle der Preßtücher können durchlässige Preßplatten genommen werden.

Diese Pressen werden auch zur Gewinnung von Pflanzen- und Tiersäften benutzt, z. B. zur Herstellung von Essenzen ätherischer Öle, zur Weintraubenentsaftung, zur Ölabscheidung aus Samen, Früchten u. s. w. Über die verschiedenen Ausführungen vgl. Fette und Öle (Bd. V, 193). Ein ähnlicher Effekt wird durch Walzenpressen erreicht, die bei der Drehung gegeneinander das zwischen ihnen befindliche Gut zermalmen und die Ausscheidungen ev. getrennt abführen.

Die Filternutschen sind halbzylindrische kasten- oder schalenartige Gefäße mit Siebdecke, Rippen, Rosten, Steinaufbau od. dgl., die mit Filtertüchern oder faserigem oder körnigem Material belegt sind und die Filtration der Flüssigkeit durch Evakuierung des Auffangeraumes unterhalb der Filterfläche beschleunigen. Wenn auch die Druckdifferenz hierbei höchstens 1 *Atm.* erreicht — in Wirklichkeit ist sie meistens viel geringer —, so haben die Nutschen doch ungewöhnliche Verbreitung schaffen können, da sie eine leicht zugängliche Oberfläche besitzen, welche die ständige Behandlung und Bearbeitung der ausgeschiedenen Substanzen, wie Nachgießen, Auswaschen, Durchrühren, Luftdurchtreiben, Wiederentfernen, ermöglicht. Die Nutschen sind besonders angebracht bei dickbreiigen Substanzen, also für verhältnismäßig geringe Flüssigkeitsmengen, die einen krystallinischen Rückstand hinterlassen. Enthält dieser enge Zwischenräume, so läßt sich der größte Teil der etwa nachgebliebenen Flüssigkeit durch Saugen von Luft entfernen. Auch das Auswaschen macht keine Schwierigkeiten, da es unter allmählichem Ersatz der Lauge durch reines Wasser vor sich geht. Eventuell läßt man das Waschwasser einige Zeit auf dem Rückstand verweilen, bevor es durch die Masse hindurchgesogen wird. Die Nutschen werden oft mit Kippvorrichtungen für die Entleerung versehen und auch mit Rührwerken verbunden, wie die Salzfilter von KAUFMANN der FRANKFURTER MASCHINEN A. G. vorm. POKORNY & WITTEKIND. Auch Kratzer und Schöpfvorrichtungen werden vorgesehen und der Betrieb kontinuierlich gestaltet. Man unterscheidet 2 Arten von kontinuierlichen Nutschen: 1. mit horizontaler und 2. mit trommelförmiger Siebfläche. Die ersten werden Planfilter genannt, die zweiten Trommelfilter. Die Trommelfilter wieder werden unterteilt in Außenfilter und Innenfilter. Allen ist gemeinsam, daß die Filterfläche in Drehung versetzt wird und daß die auflaufende Flüssigkeit während einer Umdrehung mit mehreren Zellen, meist vier, in Berührung tritt, welche mit der Saugleitung, der Spülleitung, der Druckleitung und der Atmosphäre in Verbindung stehen. Die breiige Flüssigkeit wird also zunächst in Flüssigkeit und festen Rückstand geschieden, sodann wird Waschflüssigkeit und Luft hindurchgetrieben, und zum Schluß wird die Masse abgestrichen und kann unmittelbar in eine Trockenvorrichtung gefördert werden, so daß sie als trokkene Masse den Apparat verläßt. Die Steuerung der einzelnen Abteilung geschieht durch einen Steuerkopf, welcher die betreffenden Leitungen ein- oder ausschaltet. Abb. 221 stellt ein Planfilter von GRÖPPEL dar. Man erblickt hier deutlich die Siebfläche, die Ableitungen der Einzelkammern und den Abstreicher, welcher die Rückstandmasse weiterbefördert. Das in ähnlicher Weise gebaute R.-WOLF-Plan-Zellenfilter ist bereits mit 8,5 m^2 Fläche ausgeführt worden und ergibt je nach Art des Materials bis 20 *t* pro 1 $m^2/^h$.



Abb. 221. Planfilter von GRÖPPEL A. G., Bochum.

Das Trommelfilter besitzt eine horizontale Achse und taucht mit der Trommel in einen Trog ein, der die zu filtrierende Flüssigkeit durch ein besonderes Rührwerk behandelt, so daß der Niederschlag in der Schwebe gehalten wird. Die Trommel ist mit einem Sieb umspannt, entweder in Form eines gelochten Bleches oder eines Drahtgewebes, und trägt ein Filtertuch, welches den Niederschlag aufnimmt. Dieser

wird bei Auftauchen aus der Flüssigkeit von einem kräftigen Luftstrom durchzogen und wird ev. noch gegen das Sieb gepreßt; sodann wird er mit Waschflüssigkeit benetzt und endlich abgestreift. Hierzu dienen in der einfachsten Form Schaber, welche die Masse loslösen und in die Transportvorrichtung fortführen, oder wie bei der Maschinenfabrik Imperial, Meißen, Schnürenbänder, welche unmittelbar auf dem Filter aufliegen und bei der Loslösung auch den daraufliegenden Filterkuchen mitnehmen. Das Schnürenband wird ersetzt durch Drahtgewebe oder Tuchstoff, der besonders bei scharfer Knickung sich leicht von der festen Masse löst. In der Abb. 222 erblickt man eine Filtertrommel von G. Polysius, genannt Urfilter.

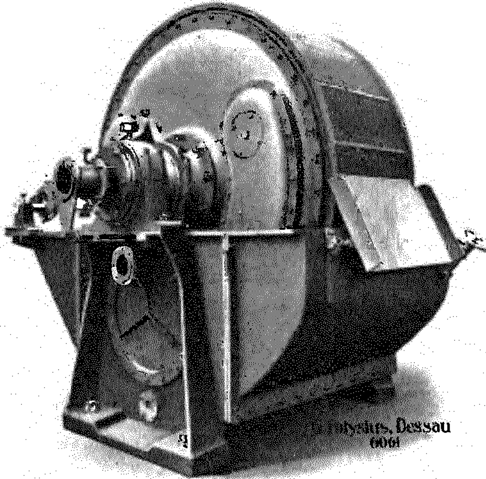


Abb. 222. Urfilter von G. Polysius, Dessau.

Hier dient die kräftige, in mehrere konzentrische Rohre unterteilte Hohlwelle zur Ab- und Zuleitung von Filtrat und Waschflüssigkeit einerseits und der Spülmittel andererseits. Der rechts sichtbare Abstreicher nimmt die aus dem Filtrat niedergeschlagene Masse fort. Der Trog mit Füll- und drehbarem Über- und Ablaufstutzen besitzt zwangläufig bewegtes Rührwerk und trägt auf seinen seitlichen Stützwänden die Lager für die Welle. Die Wasserführung kann mit Quetschwalzen verbunden werden, damit bei elastischen Filterkuchen wie Cellulose die noch nicht abgesaugte Feuchtigkeit ausgepreßt und frisches Waschwasser hineingespritzt wird.

Bei der Ausführung von Wegelin & Hübner, Halle, sind verschiedene Verbesserungen angebracht, wie Erhöhung der Zellenzahl, Verkleinerung des Zelleninhaltes, wodurch die Aufrechterhaltung des Vakuums erleichtert wird, Veränderung der Umdrehungszahl mit Zahnrädergetriebe und Spannvorrichtung für die Filtertücher. Wird die Masse vom Trommelfilter mittels eines Bandes entnommen, so kann dieses zur Aufgabe auf eine Trockenvorrichtung dienen, also als Endresultat trockenes Pulver ergeben.

Das Trommelfilter wird in den bekannten Materialien ausgeführt, für saure Flüssigkeiten vielfach in Holz, wie von Gröppel A. G. und Maschinenfabrik Imperial. Holz kommt bedeutend billiger als Überzug mit Blei oder Hartgummi. Das Planfilter eignet sich mehr für grobkörnige oder spezifisch schwere Materialien und das Trommelfilter für feinkörnige Materialien und Schlämme. Das Trommelfilter wird von Polysius ausgeführt mit bis 12,5 m^2 Filterfläche und 2,6 m Trommeldurchmesser.

Enthalten die Schlämme grobe Teile, so bleiben diese häufig am Boden des Troges liegen und setzen das Rührwerk fest. Auch die Bewältigung sehr dicken Schlammes in den Trommelfiltern macht Schwierigkeiten. Daher verlegt die Dorr-Gesellschaft m. b. H., Berlin, das Filter in das Innere der Trommel, wodurch sich der Kuchen auf dem Teile des Filtertuches bildet, der sich unterhalb des Schlammspiegels in der Trommel befindet. Beim Weiterdrehen der Trommel wird der Kuchen entwässert und ev. durch Brausen gewaschen, bis er den höchsten Punkt des Filtertuches erreicht hat. Hier wird das Filtertuch durch Anwendung von Preßluft in Vibration versetzt, der Filterkuchen fällt in den Filtertrichter und von diesem auf ein Förderband. Abb. 223 zeigt einen Längsschnitt des Dorrco-Filters. Dorrco-Filter sind nach Angabe der Firma mit bis 60 m^2 Filterfläche ausgeführt worden. Die Plan- und Trommelfilter zeichnen sich vor den Filterpressen dadurch aus, daß sie sehr große Mengen Flüssigkeit bewältigen können und sehr

geringe Bedienung erfordern, daß die Filterflächen sich von selbst reinigen und wenig abgenutzt werden und daß sowohl für grobe wie feine Teilchen die Trennung mit geringen Kosten erfolgt. Sie führen sich daher immer mehr in Großbetrieben ein. Zu den Trommelfiltern gehört auch das OLIVER-Filter, das ebenso wie das BUTTER-, MOORE-, HUNT-, BURT-Filter unter Gold beschrieben ist.

Die Abscheidung der Flüssigkeiten aus breiigen Massen durch Auftragen auf poröse Unterlagen, wie verglühte Porzellanmasse, Steinzeug, Ton, Gips, Pappe, Filtrierpapier u. s. w., wird dagegen durch die Capillarität bewirkt. Sie kann so vollkommen sein, daß nur noch Spuren Flüssigkeit im festen Teil verbleiben und dieser ohne weiteres getrocknet werden kann, während natürlich die abgesogene Flüssigkeit durch Auswaschen oder Extraktion wieder gewonnen werden kann.

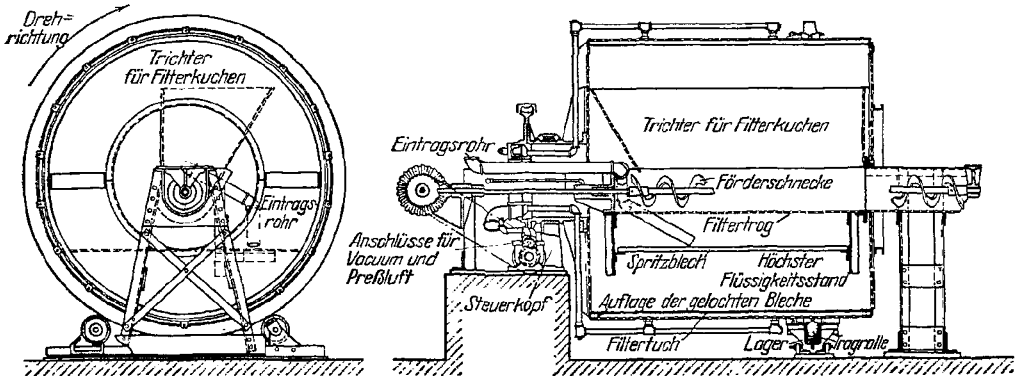


Abb. 223. Ansicht von der offenen Seite und Längsschnitt des DORRCO-Filters der DORR G. M. B. H., Berlin.

Die Kornfilter, d. h. mit körnigem Material gefüllte Filterräume, kommen besonders für Flüssigkeitsmengen in Frage, welche verhältnismäßig arm an festen Teilen sind, z. B. für die Nachfiltration von Schlammsäften oder bei der Filtration von Dünnsäften. Die Druckhöhe beträgt hier etwa $^1/_2$ *m*. In der Ausführung der MASCHINENFABRIK SANGERHAUSEN bestehen die Sandsäulenfilter aus einem konischen Behälter mit konischem Boden, der an der inneren Seite feingerippt und mit einem feinen Messinggewebe belegt ist. Innen ist unter dem Neigungswinkel des Mantels ein System quer übereinanderliegender konischer Ringe eingebaut. Der Raum zwischen dem Feinsiebgewebe und dem System von Ringen nimmt den Filtersand auf, während innerhalb des inneren Ringsystems der unfiltrierte Saft eingeführt wird. Der Saft durchdringt das Sandsäulenfilter in seiner Breite von innen nach außen und sammelt sich am Boden an, wo er durch einen Überlauf abgeführt wird. Behufs Reinigung wird eine in der Achse am Boden befindliche Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit gesetzt, welche den gesamten Sand durch ein axiales Rohr nach oben führt und nach Abscheidung der Schmutzteilchen wieder zurückführt. Nach diesem Prinzip können auch stark ätzende Flüssigkeiten gereinigt werden.

Bei der Wasserreinigung, wo es sich um sehr große Flüssigkeitsmengen handelt, geschieht der Aufbau meist so, daß zuerst grobes, dann feineres und so in verschiedenen Abstufungen immer feiner werdendes Korn gelegt wird, welches von oben nach unten, also beginnend mit der Oberfläche des feinsten Materials, mit der betreffenden Flüssigkeit beschickt wird. Das Wasser schlägt seine Teilchen auf die Oberfläche nieder und verkleinert dadurch die Zwischenräume sehr wesentlich, so daß gewöhnlich erst nach einer gewissen Zeit die Filtration normal verläuft. Während bei den Kornfiltern die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. der Weg pro Stunde, sehr gering war, hat man diese ganz außerordentlich in den

Schnellfiltern gesteigert, wobei man allerdings die häufige Reinigung mit in Kauf nehmen muß, aber diese ist ganz wesentlich abgekürzt worden, z. B. durch das KRÖHNKE-Filter, BOLLMANN-Filter und das REISERT-Filter.

Das KRÖHNKE-Filter (*D. R. P.* 83542) besteht aus einem horizontal drehbar gelagerten, senkrecht geteilten Zylinder, der das Filterkorn zwischen senkrechten, einen Zwischenraum an den Seiten und in der Mitte lassenden Siebwänden aufnimmt. Das unreine Wasser tritt durch die eine Achse ein und dringt von beiden Seiten der durch die Siebwände gebildeten, den Zylinder nicht völlig ausfüllenden Kammer zur Mitte durch das Korn zur anderen Achse hindurch. Bei Verstopfung des Kornes wird der Zylinder langsam gedreht, und das die Räume nicht vollständig anfüllende Korn verliert durch die gegenseitige Reibung die Unreinigkeiten, die in der umgekehrten Richtung abgespült werden. Nach Zurückdrehung in die normale Stellung kann die Filtration fortgesetzt werden. Für große Flüssigkeitsmengen werden die KRÖHNKE-Filter in diese hineingelegt, so daß das Wasser mit eigenem Druck zuströmt. Die Geschwindigkeit kann auf 5 *m* pro Stunde gesteigert werden.

Das BOLLMANN-Filter, ausgeführt von der BOLLMANN-FILTER-GESELLSCHAFT, Hamburg, ist ein stehender, unten konisch gestalteter Zylinder, der mit Filterkorn fast bis zur Decke angefüllt ist. An der Übergangsstelle des zylindrischen zum konischen Teil sind innerhalb des Kornes Siebröhren gelagert, welche das über einen Überlauf zur Beseitigung der Aufwirbelung auf das Korn gegebene Wasser aufnehmen und als reines Wasser abführen. Soll das Korn – meist Filtersand – gereinigt werden, so wird erstens das Druckwasser umgekehrt in die Siebröhren geleitet und führt durch die Aufwirbelung des Sandes den größten Teil der Unreinigkeiten durch Überströmen über den Rand ab. Der unterhalb der Siebröhren ruhende Sand wird aber hiervon nicht berührt. Hierzu muß zweitens dieser Sand, u. zw. beginnend von der tiefsten Stelle aus, durch ein Strahlrohr über die Sandoberfläche hinweggerissen werden, wobei er jedes einzelne Sandkorn durch das Strahlrohr mitreißt, von anhaftendem Schmutz befreit und über die Sandoberfläche hinwegschleudert, wo der Schmutz abgeführt wird. Nachdem der Sand vollkommen gereinigt ist, kann die Filtration wieder aufgenommen werden. Die Strömungsgeschwindigkeit kann bis 15 *m* pro Stunde gesteigert werden.

Noch schneller geht die Reinigung vor sich beim REISERT-Filter. Dieses benutzt zum Durchspülen des Filtersandes die gleichzeitige Anwendung von Wasser und Druckluft und führt diese in so großen Mengen ein, daß der Filtersand vom Rost abgehoben wird und unter kräftiger Durchspülung sich allmählich wieder senkt, während die Schmutzteilchen fortgespült werden. Die Druckluft sammelt sich vor der Durchspülung in einem besonderen Raum unterhalb des Reinwassers an und tritt mit großer Gewalt an den Filterboden heran. Der ganze Vorgang dauert etwa $^1/_2{}'$. Auf die Ausbildung der Löcher des Messingsiebbodens wird besonderer Wert gelegt. Sie sind oben schmäler als unten und wirken daher wie Düsen, welche das darauf lagernde Filtermaterial fortreißen und mit dem Wasser durcheinanderwirbeln.

STEUER (*D. R. P.* 334 113) sucht den Reinigungseffekt des Waschwassers dadurch zu steigern, daß er dieses zuvor unter Druck mit Luft sättigt. Die beim Waschen frei werdende Luft steigt in Form von Bläschen empor und reißt die Schmutzteilchen mit.

Anschließend an die Kornfilter mögen die Steinfilter besprochen werden. Diese bestehen aus Porzellan, Ton, Schamotte, Quarz, Kieselgur, Kohle, Graphit von bestimmter Körnung, die durch ein Bindemittel bei gewöhnlicher, meist jedoch bei erhöhter Temperatur miteinander in der Weise vereinigt sind, daß bestimmte Porengrößen entstehen. Kieselgur hat infolge ihrer Skeletstruktur den Vorzug, daß sie an und für sich große Porosität besitzt und bei der Reinigung mit Bürsten die oberste Schicht, welche besonders der Verstopfung ausgesetzt ist, freilegt. Die Poren müssen stets feiner sein, als der Größe der festen Teile entspricht, damit diese nicht in das Innere eindringen, sondern an der Oberfläche haften bleiben. Das poröse Material ist je nach seiner Beschaffenheit für saure oder alkalische Lösungen geeignet (W. BUDDEUS, *Ztschr. angew. Chem.* 17, 1954 [1904]). Die Masse wird in Form von Platten, Formsteinen oder hohlen Kerzen und Zylindern hergestellt. Die Platten und Steine sind vielfach mit Riefen oder Erhöhungen am Boden versehen, damit bei der Lagerung auf ebenem Boden das Filtrat freien Ablauf erhält. Steine und Platten liefern sofort bei Beginn klares Filtrat. Eventuell muß Aufschwemmung von Asbestfasern zu Hilfe genommen werden. Die Druckhöhe ist sehr wesentlich für die Filtration; bei zu großer kann die Ablagerung nach innen dringen. Die Steinfilter können beliebigen Drucken widerstehen und sowohl für Druck wie für Vakuum gebraucht werden. Zur Vergrößerung der Leistung werden die Platten in einem Zylinder auf kippbaren Etagen untergebracht, deren Achsen mit den Abläufen verbunden sind. Für schleimige Niederschläge sollen nach BORNETT am besten vertikale Filterplatten mit geringem Druck verwendet werden. Nach beendeter Filtration werden Keile, welche an einem in der

Höhe verstellbaren Träger befestigt sind, derart eingehängt, daß der Rückstand gepreßt wird. Gegenüber Filterpressen bedeutet der Fortfall der Filtertücher, besonders bei sauren und alkalischen Flüssigkeiten, sowie die Gewinnung eines sofort klaren Filtrats einen Vorzug. Hierzu kommt noch die große Platzersparnis und die Vereinfachung der Bedienung. Man hat auch versucht, Steinfilter an Stelle der Filtertücher in die Filterpressen einzusetzen, und die Zellenfilter (Plan- und Trommelfilter) mit ihnen versehen. RUOSS (*Chem.-Ztg.* **1926**, 83) gibt Anweisung über die Bestimmung der Porenzahl an Filtersteinen. HOEK (Chemische Fabrik **1928**, 645) hat Untersuchungen über die BERKEFELD-Filter ausgeführt und dabei gefunden, daß Bakterien von 1 μ durch Filter mit Poren von 2 μ zurückgehalten werden. Infolgedessen wirken die Filter nicht nur durch reine Filtration, sondern auch durch Adsorption.

Das PUKALL-Filter (*B.* **26**, 1159 [1893]) besteht aus recht hart gebranntem, porösem Ton von verhältnismäßig dünner Wandung. Mit Flüssigkeit befeuchtet, hält es selbst Atmosphärendruck aus, während Flüssigkeiten ziemlich leicht hindurchgehen. Es eignet sich vorzüglich für sonst schwer filtrierbare Niederschläge, wie Eisenoxydhydrat, kalt gefälltes Bariumsulfat, Zinksulfid, filtriert ferner gut heiße *konz.* Schwefelsäure und Natronlauge, von denen es nur wenig angegriffen wird. Nur Kolloide, wie Milch und Stärke, werden schwerer bewältigt, liefern aber auch klare Filtrate. SCHULER, Grünstadt, Rheinpfalz, stellt Filtersteine und -platten aus Quarz, Schamotte, Lava und Kohle her, welche je nach ihrer Zusammensetzung gegen verdünnte und starke Säuren und Alkalien, gegen Chlor, auch bei hoher Temperatur widerstandsfähig sind und daher in Kochbottichen, in Bleichholländern und sonst chemischen Fabriken Verwendung finden. In Form von Zylindern dienen sie zur Klarfiltration von Flüssigkeiten und lassen sich durch Rückspülung ev. unter Zuhilfenahme von mechanischer Reinigung regenerieren.

Das HANSA-Filter (HAIGER, Ober-Nassau) besteht aus hydraulisch zusammengepreßtem Gemisch von 90% Kieselgur mit Kaolin als Bindemittel, bei 1000° gebrannt. Das Material wird zu einseitig geschlossenen Röhren, auch Kerzen genannt, geformt, die in Böden eingesetzt werden und das Wasser von außen nach innen hindurchtreten lassen. Soll die Leistung gesteigert werden, so werden die Kerzen zu Gruppen zusammengesetzt. Das HANSA-Filter hält Keime fern und scheidet leicht Eisentrübungen und Lebewesen ab.

Das BERKEFELD-Filter benutzt ebenfalls Kieselgur in Form einer weicheren Masse, die durch Bürsten leicht von den Abscheidungen befreit werden kann. Hierdurch geht etwas Substanz verloren, doch in so geringer Menge, daß die Kerzen 200—300 Reinigungen aushalten und viele Jahre ununterbrochen gebraucht werden können. Das Material wird meist in Form von Kerzen verwendet, die bei größerer Flüssigkeitsmenge parallel geschaltet werden.

Die BÜHRINGS-Filter, Hamburg, setzen zu der Filtermasse aktive poröse Kohle hinzu, wodurch für Trinkwasser eine wesentliche Geschmacks- und Geruchsverbesserung eintritt. Besondere Ausführungen dienen zur schnellen Filtration von Laugen und Säuren auch für die Kunstseideindustrie.

Unter dem Namen „Filtros" werden von J. E. PORTER (*D. R. P.* 297 308) Platten hergestellt, welche reine Infusorienerde mit Sand und Glas verschmolzen enthalten, wodurch die Ausdehnung und Zusammenziehung sowie das Werfen beim Erhitzen und Abkühlen verhindert wird. Auch können Schichten porös kohlenstoffhaltiger Substanzen mit Sandschichten abwechseln. Die Masse eignet sich für Säuren und schwache Alkalien und ist infolge der äußerst feinen Verteilung der Poren auch für Elektrolyse als Diaphragma, für Katalyse und für Isolierung gut geeignet. Sie verträgt Temperaturen bis 1000°.

SCHUHMACHER (*Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 203) verwendet Filtersteine mit einem organischen Bindemittel. Der Porendurchmesser kann bis auf 0,0016 *mm* herabgehen und der Korndurchmesser auf 0,01 *mm.* Bei *konz.* Salzsäure ergibt sich ein Verlust von 0,03%, bei Schwefelsäure von 1,18 *spez. Gew.* ein Verlust von 0,08—2,03%, entsprechend einer Temperatur von 18 bzw. 60°. *Konz.* Salpetersäure, *konz.* Schwefelsäure, Kali- und Natronlauge lösen die Steine vollkommen auf.

Die BRANDOL-Filter (*Chem.-Ztg.* **1926**, 343) besitzen eine ungewöhnliche Druck- und Biegefestigkeit, so daß sie selbst bis 23 *Atm.* ohne jede Veränderung bleiben. Sie werden bei Temperaturen bis 120° in jeder beliebigen Form wasser- und säurebeständig hergestellt.

Erwähnt mag noch werden das GARROS-Porzellanfilter (*Chem.-Ztg.* **16**, 439 [1892]), bestehend aus bei 1200° gebranntem, mit Wasser zerriebenem Asbest, und die Filter von PASTEUR und CHAMBERLAND. Verwiesen mag ferner werden auf die bereits besprochenen Porzellanfilter von den STAATSMANUFAKTUREN BERLIN und MEISZEN und von HALDENWANGER.

Zentrifugen (oder Schleudern) sind trommelartige Siebe, die, in rasche Drehung versetzt, die ihnen zugeführte schlammige Flüssigkeit infolge der Zentrifugalkraft an die Siebwandung heranführen und die Flüssigkeit hindurchtreiben, während die feste Masse zurückbleibt. Es wird also nur der jeweilig in der Zentrifuge befindliche Teil unter den erforderlichen Druck gesetzt, während die auflaufende und ablaufende Flüssigkeit normalen Druck besitzt. Über Einzelheiten der verschiedenen Konstruktionen s. Zentrifugen. Die Leistungsfähigkeit hängt, abgesehen von der Größe der Filterfläche und der Beschaffung der schlammigen

Flüssigkeit, von der Umfangsgeschwindigkeit ab. Zentrifugen sind besonders dort angebracht, wo konzentrierte oder wertvolle Lösungen aus breiigen Massen und der Rückstand in möglichst fester Form gewonnen werden soll. Dies trifft z. B. zu in der Zuckerfabrikation, aber auch bei der Herstellung von Krystallen, Salzen u. s. w.

Die Arbeit der Zentrifuge hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Nutsche. Bei beiden muß das breiige Material gleichmäßig auf der Fläche verteilt, die Waschung entsprechend der Durchlässigkeit geregelt und endlich die noch anhaftende Flüssigkeit durch hindurchströmende Luft beseitigt werden. Leichte Trennung der flüssigen Teile von den festen macht die Zentrifugen überaus geeignet für die Abscheidung der letzten Reste von Flüssigkeiten, z. B. zum Trocknen von Pulvern, Fasern, Stoffen, Entölen von Armaturteilen, wie Schrauben, Metallspänen, Putzlappen. Für Laboratorien bedient man sich mit Hand angetriebener Zentrifugen, die mit emaillierten oder Porzellanteilen ausgestattet sind.

Da die Zentrifugen kontinuierlichen Betrieb ermöglichen oder wenigstens ohne Betriebsunterbrechung arbeiten und keine mechanische Handarbeit benötigen, haben sie an vielen Stellen die Filterpressen verdrängt. Sie stehen jedoch in scharfem Wettbewerb mit den Plan- und Trommelfiltern, denen die Filterflüssigkeit in gleichmäßigem Strom zugeführt werden kann und die sich leicht an Trockenvorrichtungen anschließen lassen. Doch lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen; denn die Art des Filters hängt in erster Reihe von der Zusammensetzung der zu filtrierenden Flüssigkeit ab.

Die Filtration ist wohl die verbreitetste Operation der chemischen Technik; es erübrigt daher, die bestimmten Gebiete namhaft zu machen. Bei den einzelnen Filterarten sind meist die geeignetsten Verwendungszwecke angegeben, immerhin mag darauf hingewiesen werden, daß verschiedene chemische Prozesse mit filterartigen Apparaten ausgeführt werden, die bei den betreffenden Stichwörtern besprochen sind, z. B. die Osmose, die Extraktion (Bd. **IV**, 793), die Wasserenthärtung nach dem Permutitverfahren (s. d.), die Wasser- und Abwasserreinigung (s. d.), die Filtration der Zuckerflüssigkeiten und Alkohole durch Kohle, Eponit, die Reinigung der Öle und Fette mit Bleicherde u. s. w.

Literatur: H. BECHHOLD und E. HEYMANN, Konzentrierung und Reinigung von Lösungen hydrophiler Kolloide. *Biochem. Ztschr.* **171**, H. 1–3 [1926]. – H. BECHHOLD und K. SILBEREISEN, Herstellung weitporiger Ultrafilter. Ebenda **199**, H. 1–3 [1928]. – H. BECHHOLD, Ultrafiltration, in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. – H. BECHHOLD, Die Kolloide in Biologie und Medizin. 5. Aufl. – B. BLOCK, Die Schlammabscheidung aus Flüssigkeiten durch Schleudern. *Chem. Apparatur* **1921**, 3. – B. BLOCK, Die sieblose Schleuder. Leipzig 1921. – B. BLOCK, Die Siebschleudern. *Chem. Apparatur* **1922**, 88. – B. BLOCK, Gedanken zur stetigen Filtration. Zentralblatt für die Zuckerindustrie **36**, Nr. 42—44. – B. BLOCK, Empfiehlt sich die Aufstellung der in Amerika verwendeten Schlammpressen? Die Deutsche Zuckerindustrie **1928**, Nr. 45 und 46. – F. A. BÜHLER, Filter und Pressen. Bearbeitet von Prof. JÄNICKE. Leipzig 1921. – Dorrco-Filter, Die chemische Fabrik **1928**, 218. – F. EGGER, Vergleichende chemische Untersuchungen über die Wirkung von Langsam- und Schnellfilteranlagen. *Chem.-Ztg.* **1927**, 94. – HAUBOLD, Großleistungszentrifugen. – H. HOEK, Porenweite und Wirkungsweise der BERKEFELD-Filter. Die Chemische Fabrik **1928**, 641. – G. F. HÜTTIG und H. KÜKENTHAL, Quarzgeräte mit filtrierenden Böden. *Chem.-Ztg.* **1925**, 716. – G. F. HÜTTIG, Appareils à plaques de verre poreux soudé par fusion. *Chim. et Ind.* **20**, Nr. 6. – F. LUDWIG, Über Bau und Betrieb von Filterpressen. *Chem. Apparatur* **1916**, 117, 127. – F. LUDWIG, Die Schleudermaschine (Zentrifuge) als Wettbewerberin der Filterpresse. *Chem. Apparatur* **1919**, 1. – MEYERINGH, Über Bakterienfiltration mit ZSIGMONDY-BACHMANN-Filtern, Klinische Wochenschrift **1**, Nr. 20. – W. OVERBECK, Die neuzeitliche Membranfiltration, *Chem. Apparatur* **13**, H. 2 und 6. – F. POLLAK, Filterplatten aus Glaswolle, *Chem.-Ztg.* **1927**, 43. – P. H. PRAUSNITZ, Die Verwendung von Filterplatten aus gesintertem Glas. *Chem.-Ztg.* **1924**, 109. – P. H. PRAUSNITZ, Extraktionsapparate mit Glasfilterplatten. *Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 1014. – STAATLICHE PORZELLANMANUFAKTUR, Berlin. Neuartige Porzellan-Filtrationsgeräte. *Chem.-Ztg.* **1926**, 496. – W. STOLLENWERK, Neues über Filtration. *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 203. – G. VENSKE, Großleistungszentrifugen. Die chemische Fabrik **1928**, 118. – R. WOLF, Die Zellenfilter-Saugtrockner. „Technische Warte", O. Stollberg & Co., Berlin. – R. WOLF, Die Filtration säurehaltiger Schlämme durch den R.-WOLF-Zellenfilter-Saugtrockner. *Chem.-Ztg.* **1927**, 442. – K. WÜRTH, Über die Verwendung von Zentrifugen an Stelle von Filterpressen. *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 688. – R. ZSIGMONDY, Über feinporige Filter und neue Ultrafilter. *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 398 und *Biochem. Ztschr.* **171**, H. 1–3. *H. Rabe.*

Firnblau (*Ciba*) ist gleich Brillantfirnblau (*Ciba*) (Bd. **II**, 662). *Ristenpart.*

Firnis ist in seiner weiteren Bedeutung ein Ausdruck, der sowohl die Firnisse im engeren Sinne (Ölfirnisse) wie auch Lacke umfassen kann. Der Unterschied zwischen Lacken und Firnissen im engeren Sinne ist heute nicht mehr ganz leicht zu definieren, da die früher deutlicheren Grenzen sich durch die Entwicklung verwischt haben. Wenn früher die Gegenwart von Harzen ein Kennzeichen für einen Lack war, so trifft das heute auf gewisse (Holzöl-)Lacke nicht mehr zu. Die vielleicht beste Unterscheidung bietet die Abwesenheit bzw. Anwesenheit von flüchtigen Verdünnungs- oder Lösungsmitteln, wenigstens insofern, als ein Lack stets Verdünnungsmittel enthält, ein Ölfirnis (natürlich nur unverschnitten) kein Verdünnungs- oder Lösungsmittel enthalten darf. Dadurch wird auch ein Unterschied in der Trocknungsart der Firnisse (im engeren Sinne) und der Lacke bedingt: Die Ölfirnisse trocknen ausschließlich durch chemische und physikalische Veränderung des Öles, die Lacke (s. d.) entweder nur durch Verdunstung des Lösungsmittels (sog. „flüchtige Lacke") oder durch Verdunstung des Lösungsmittels und Veränderung des Öles („Öllacke").

An dieser Stelle sollen nur die Ölfirnisse abgehandelt werden. Bei diesen sind zwei durchaus verschiedene Klassen zu unterscheiden. Die eine Klasse umfaßt die Firnisse im engsten Sinne, wie Leinölfirnis, die Lösungen von Sikkativen (Trockenstoffen) im unveränderten oder doch nur wenig veränderten Öl darstellen. Die andere umfaßt die sog. Buchdrucker- und Lithographenfirnisse u. dgl., mit ihrem allgemeinen Namen Dicköle oder Standöle genannt, d. h. Öle, die durch Erhitzen auf höhere Temperaturen in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich verändert sind, insbesondere weit höhere Viscosität als die ursprünglichen Öle zeigen.

Leinölfirnis. Unter den Ölfirnissen im engsten Sinne spielt er die weitaus größte Rolle und wird deshalb auch (ungenau) oft einfach als Firnis bezeichnet.

In den Lieferbedingungen des „REICHSAUSSCHUSSES FÜR LIEFERBEDINGUNGEN" (Berlin NW 6) wird Leinölfirnis definiert als Leinöl, dessen natürliche Trocknungsfähigkeit durch Einverleiben von Trockenstoffen (Sikkativen) erhöht ist. Leinölfirnis darf außer Leinöl und Trockenstoffen keine anderen Bestandteile enthalten. Die Menge der Trockenstoffe darf bei Verwendung von Metalloxyden 2%, bei Verwendung von Resinaten oder Oleaten 5% nicht übersteigen.

Der für Leinölfirnis (und für andere dementsprechende Ölfirnisse) kennzeichnende Bestandteil ist also das Sikkativ, dessen Aufgabe die Beschleunigung der Trocknung des Öles ist. Diese Sikkative (s. d.) sind Metallverbindungen, die im Öl löslich sind. Vor allem werden Verbindungen des Bleis, Mangans und Kobalts benutzt, Blei selten für sich allein, wohl aber in Verbindung mit den beiden anderen Metallen, besonders mit Mangan. Früher ging man fast ausschließlich von Metalloxyden aus oder von Hydroxyden, die man bei Temperaturen von etwa 250–350° in dem Öl löste. Dabei entsteht zunächst unter Verseifung eines (geringen) Teiles des Öles Metallseife, die sich im Öl löst.

Bei dem Erhitzen auf hohe Temperaturen und bei der Dauer des Erhitzens, die diese Herstellung erforderte, treten aber auch schon Veränderungen des nichtverseiften Öles ein in der Richtung der Standölbildung (s. u.); auch kann bisweilen durch das Rühren und die dadurch bedingte innigere Berührung mit der Luft Oxydation in merklichem Umfange erfolgen. Durch diese Oxydation erhält der Leinölfirnis oft eine recht dunkle Färbung.

Man ging daher im Laufe der Zeit dazu über, die Metallseifen in einem besonderen Vorgange darzustellen und die fertigen Seifen als Sikkative dem Leinöle einzuverleiben. Dies kann schon bei Temperaturen von 120—150°, bisweilen bei noch tieferen, geschehen, u. zw. in kurzer Zeit ($^1/_2$stündiges Erwärmen genügt fast immer), so daß die Hauptmenge des Öles weder lange noch hoch erhitzt wird und hellere Firnisse zustande kommen. Die Herstellung der Sikkative (s. d.)

wird heute im allgemeinen in chemischen Fabriken vorgenommen, die selber keine Firnisse und Lacke herstellen, und nicht in den Lackfabriken selber. Auch ist die Fabrikation des Leinölfirnisses teilweise heute schon in die Fabriken übergewandert, die das Leinöl pressen.

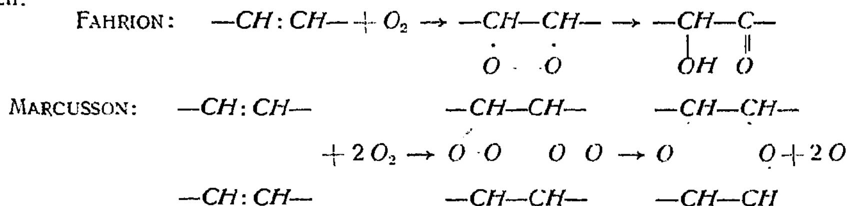
Wir unterscheiden bei den gebräuchlichen Sikkativen vor allem leinölsaure Metallsalze (Linoleate), d. h. Salze der Metalle mit dem Gemisch der verschiedenen Fettsäuren, wie es sich im Leinöl vorfindet. Ferner harzsaure Metallsalze oder Resinate, d. h. Salze der Metalle mit dem im wesentlichen aus Abietinsäure, $C_{19}H_{29} \cdot CO_2H$, bestehenden Kolophonium, das in der Technik schlechthin „Harz" genannt wird. Dazu kommen seit einiger Zeit auch die sog. Soligentrockner (*I. G.*), die, soweit bekannt ist, im wesentlichen naphthensaure Salze darstellen (*Chem.-Ztg.* **1928**, 859; **1929**, 160). Unter den Linoleaten und Resinaten unterscheidet man geschmolzene, die durch Lösen von Metalloxyden, -hydroxyden, -acetaten u. s. w. in erhitztem Leinöl hergestellt werden, und gefällte, die durch Umsetzung von (in Wasser gelösten) Alkaliseifen mit Metallsalzlösungen gewonnen werden.

Entsprechend den Trockenstoffen werden gelegentlich die Leinölfirnisse auch als Linoleatfirnis, Resinatfirnis gekennzeichnet. Mit der Menge des Trockenstoffes steigt zunächst auch der Einfluß auf die Trockenzeit. Bei gewissen Gehalten aber wird durch weitere Steigerung der Trockenstoffmenge die Trockenzeit nicht mehr beeinflußt (WEGER, *Ztschr. angew. Chem.* 1897, 542; MEISTER, *Farben Ztg.* **14**, 153, 731 [1908]; EIBNER, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1925**, 98).

Ein Überschuß von Trockenstoff kann sogar im allgemeinen als schädlich bezeichnet werden, da die Trockenzeit nicht mehr verbessert wird, wohl aber die Lebensdauer des getrockneten Firnisanstriches (des sog. Ölfilmes) bedeutend herabgesetzt werden kann. Diese Abkürzung der Lebensdauer ist hauptsächlich wohl auf den gesteigerten oxydativen Abbau des Films zurückzuführen, teils wohl auch auf größere innere Spannungen in schnell getrockneten Anstrichen. Das Optimum an Metallgehalten liegt für Leinölfirnis bei etwa 0,6% *Pb* bzw. 0,1% *Mn*, bei kombinierten Blei-Mangan-Firnissen bei etwa 0,5% bei dem optimalen Verhältnis *Pb* : *Mn* = 4 : 1. Bei Kobalt ist der optimale Gehalt etwa 0,2% *Co*. Bei Kombination von Blei und Kobalt kann ohne merkliche Wirkungsänderung etwa 1/3 des Kobalts durch Blei ersetzt werden.

Von anderen Metallen, die als Trockner in Frage kommen, seien noch erwähnt Certrockner (WOLFF, *Farben Ztg.* **1927**, 1490); Eisentrockner (G. A. ENNA, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chem. **1926**, 311); Vanadiumtrockner (SWEHTEN, *Farben Ztg.* **1927**, 1138; F. HEBLER, ebenda **1927**, 2077); Zinktrockner (RHODES und MATTHES, *Ind. engin. Chem.* 18, 31; WILBORN, *Farben Ztg.* **1927**, 2654); Aluminium- und Chromnaphthenate, *D. R. P.* 327 913, 327 374.

Über den Vorgang der Trocknung des Leinöls und des Leinölfirnisses gehen die Meinungen noch recht weit auseinander. Als sicher kann heute angesehen werden, daß das Trockenwerden, d. h. das Festwerden des dünnen Leinölfirnisanstriches, nicht, wie man früher annahm, eine zur Bildung fester Reaktionsprodukte führende Oxydation ist. Sicher ist, daß beim Trocknen an der Luft eine weitgehende Oxydation stattfindet. Bei dieser wird Sauerstoff aufgenommen und entweder (nach FAHRION) an die Doppelbindungen der 3- und 2fach ungesättigten Linolen- und Linolsäure, der charakteristischen Bestandteile des Leinöls, in Peroxydform angelagert oder, nach Ansicht MARCUSSONS (*Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 780) unter Bildung von Dimoloxyden zwischen 2 *Mol.* Fettsäure eingeschoben:



Nach FAHRION lagern sich dann die Peroxyde in Ketohydroxyverbindungen um. Nach MARCUSSON spaltet sich die lose gebundene Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffes ab unter oxydativer Spaltung eines Teiles des Öles, während die andere Hälfte als Dioxanring erhalten bleibt.

Ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffes wird zur Oxydation des Öles benutzt, die zur Bildung von niedrigen Fettsäuren und flüchtigen Stoffen (Wasser, Kohlendioxyd, Ameisensäure, Aldehyden)

führt. Die dabei vor sich gehende Spaltung des Glyceridmoleküls führt aber nach allen bisherigen Ergebnissen niemals zur Abspaltung freien Glycerins, es bleiben vielmehr Mono- und Diglyceride erhalten (EIBNER, Über Fette, Öle. München 1922, S. 185). Nach D'ANS (*Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1927**, 283, 296; **1928**, 142) werden bereits innerhalb von 4 bzw. 8 Wochen 4% bzw. etwa 8% der vorhandenen Kohlenstoffatome in flüchtige Verbindungen übergeführt.

Die Frage, ob und in welchem Ausmaße Polymerisation beim Trocknen eintritt, ist noch nicht ganz entschieden; jedoch ist eine Polymerisation wenigstens in einigermaßen beträchtlichem Umfange äußerst unwahrscheinlich (EIBNER und MUNZERT, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1927**, 201; BAUER und KUTSCHER, ebenda **1925**, 37).

Die während des Trocknens verlautenden Gewichtsveränderungen eines Leinöl- oder Leinölfirnisaufstriches hat man lange Zeit als ein Maß für die Sauerstoffaufnahme angesehen und den Gewichtszuwachs beim Trocknen daher auch als „Sauerstoffzahl" bezeichnet. Die die Gewichtsveränderungen mit der Zeit darstellenden Kurven, die sog. WEGER-Kurven, stellen aber nur die Bilanz der Aufbau- und Abbaureaktionen dar. Die „wahre Sauerstoffzahl", d. h. die wirklich aufgenommene Menge Sauerstoff, liegt daher erheblich höher (s. GENTHE, *Ztschr. angew. Chem.* **1906**, 2087; WEGER, Chem. Rev. **1898**, 250). Es ist aber sicher, daß es keine allgemein zutreffende wahre Sauerstoffzahl gibt, daß vielmehr die Sauerstoffaufnahme und der Ablauf des ganzen Reaktionskomplexes von Schichtdicke, Temperatur u. s. w. abhängig ist.

Der Verlauf der Gewichtsveränderungen geht im allgemeinen so vor sich, daß bald nach dem Aufstrich von Leinölfirnis eine starke Gewichtsvermehrung eintritt, die ihr Maximum im allgemeinen ungefähr zugleich mit dem „Staubtrockenwerden" des Anstrichs erreicht, d. h. dann, wenn der Anstrich nicht mehr klebrig ist. Dies gilt jedoch nicht für alle Öle. Beim chinesischen Holzöl (Tungöl) z. B. tritt Staubtrockenheit schon bald ein, während der größte Teil des Gewichtsanstieges erst später verläuft. Nach der Trocknung des Leinölfirnisses bleibt das Gewicht meist längere Zeit konstant, um dann ganz allmählich wieder abzunehmen. Aus dem Konstantbleiben darf man nun nicht etwa schließen, daß keine Veränderung stattfindet, denn die sog. WEGER-Kurve, die die Gewichtsveränderung mit der Zeit darstellt, gibt nur die Gewichtsbilanz wieder, so daß Konstantbleiben einem dynamischen Gleichgewicht entsprechen kann.

Unter bestimmten Bedingungen (hohe Temperatur, starke Sonnenstrahlung) hat EIBNER (Über Fette, Öle, München 1922) eine schnell eintretende Gewichtsverminderung nach der Trocknung (oder schon während ihrer) beobachtet. Ein ähnliches Verhalten zeigt Mohnölfirnis auch unter normalen Bedingungen, so daß EIBNER von einer mohnölartigen Trocknung in solchen Fällen spricht, deren Folge oft (durch den großen Substanzverlust und dadurch bedingte Volumverringerung) in bald eintretender Rißbildung (Frühsprungbildung) sichtbar wird. Außer chemischen Veränderungen treten bei der Trocknung aber auch kolloidphysikalische Reaktionen ein, über die allerdings nichts Genaues bisher bekannt ist. Der Kolloidcharakter des Leinöl- und Leinölfirnisfilms geht schon aus der starken Quellbarkeit durch organische Lösungsmittel und auch durch Wasser hervor (Quellung durch Lösungsmittel s. SCHLICK, *Farben Ztg.* **27**, 1439, 1511 [1921/22]. Quellung und Durchlässigkeit für Wasser s. EIBNER, Über Fette, Öle, München 1922; P. JÄGER, *Farben Ztg.* **1924**, 507; K. H. BAUER und K. GONSER, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1924**, 197; D'ANS, ebenda **1928**, 142; J. SCHEIBER, *Farbe und Lack* **1928**, 107). Ferner hat man beobachtet, daß getrocknetes Leinöl (Linoxyn) besonders bei der Aufbewahrung unter Luftabschluß sich wieder verflüssigen kann. Auch bei Holzölfilmen ist dies von WOLFF beobachtet worden. Man faßt diese Erscheinung als eine Synärese auf, den Film selbst als Gel. Nach BLOM ist der Film allerdings kein eigentliches Gel. BLOMS sehr beachtliche Vorstellung (*Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 146) des Trocknens geht davon aus, daß schon das Leinöl ein Kolloid ist und daß bei Ausbreitung in dünner Schicht durch Veränderung der Oberflächenspannung eine Wanderung der als Keime fungierenden dispersen Phase an die Oberfläche erfolgt und eine Haut gebildet wird, die Sauerstoff aufnimmt, der dann in aktiviertem Zustande chemisch einwirkt und dadurch die Zahl der Keime vermehrt, so daß die Haut dann von außen nach innen zu wächst. Weitere Literaturangaben über die Theorien des Trocknens s. Literatur.

Die Trocknung wird durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt, ebenso durch stärkere Lichteinwirkung. Auch die Luftfeuchtigkeit hat einen Einfluß, der aber nach neueren (noch unveröffentlichten) Untersuchungen des Verfassers sowohl von der Art des Sikkativs wie von der Temperatur abhängig ist. So trocknen z. B. Kobaltfirnisse bei 25° im allgemeinen schlechter bei 35% relativer Feuchtigkeit als bei 15% und bei 55%, während Manganfirnisse bei 25° und 35% ein Optimum aufweisen. Auch der Einfluß der Temperatur ist umgekehrt von der Luftfeuchtigkeit abhängig. So betrug die Trockenzeit einiger Kobaltfirnisse bei 55% relativer Luftfeuchtigkeit bei 40° das 2,3fache wie bei 30°, bei 75% Luftfeuchtigkeit aber nur das 1,2fache.

Die chemische Veränderung, die das Leinöl bei der Firnisbereitung erleidet, ist im allgemeinen gering. Der Umfang der Veränderung hängt vor allem von Erhitzungsdauer und Temperatur bei der Firnisbereitung ab. Bei Leinölfirnissen, die mit löslichen Trockenstoffen bei geringer Erhitzung hergestellt sind, werden *spez. Gew.*, Viscosität und Brechungsindex nur wenig verändert; auch die Jodzahl erleidet nur eine verhältnismäßig kleine Erniedrigung; nur die Hexabromidzahl wird stark herabgesetzt. Bei Leinölfirnissen, die bei höheren Temperaturen oder längerer Erhitzung, namentlich unmittelbar mit Metalloxyden gewonnen sind, werden das *spez. Gew.*, die Viscosität und der Brechungsindex merklich erhöht, die Jodzahl sinkt stark, und die Hexabromidausbeute kann fast auf Null herabgedrückt werden.

Die Auflösung von Resinaten in Leinöl ist indessen nicht, wie man früher glaubte, ein einfacher physikalischer Vorgang. WOLFF und DORN (*Farben Ztg.* **1921**, 26; *Chem.-Ztg.* **1921**, 735, 1086) zeigten bei Bleiresinatfirnissen, daß eine Umsetzung zwischen den Glyceriden und dem Resinat eintritt, derart, daß sich Bleistearat bildet und sich die entsprechende Menge Abietinsäure mit dem frei werdenden Glycerin verbindet. WOLFF (*Farben Ztg.* **1926**, 31, 1573) ist es dann gelungen, den Abietinsäureester direkt nachzuweisen. Der Vorgang scheint aber über eine Reihe von Zwischenstufen zu verlaufen, so daß in Wahrheit eine sehr komplizierte chemische Reaktion und nur zum Teil eine einfache Auflösung stattfindet.

Die Lieferbedingungen des REICHSAUSSCHUSSES FÜR LIEFERBEDINGUNGEN (RAL-Blatt 848 B) schreiben folgende Eigenschaften vor: Leinölfirnis muß klar oder darf nur mäßig getrübt sein. Stärkere, durch Kälte erzeugte Trübungen müssen beim Erwärmen auf etwa 40° verschwinden, sodaß das Öl auch nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur klar oder nur mäßig getrübt ist.

Die Farbe kann hell oder dunkel sein, soll jedoch im allgemeinen nicht tiefer als eine $n/_{50}$-Jodlösung sein. Das *spez. Gew.* soll zwischen 0,928–0,960 liegen, der Brechungsindex (bei 20°) 1,479–1,486, die Säurezahl nicht über 12, die Verseifungszahl 186–195 betragen. Ein höherer Brechungsindex als 1,486 beweist noch nicht Unreinheit des Leinölfirnisses, ist aber verdächtig, weil er durch einen zu hohen Gehalt an Resinaten verursacht sein kann. Letzteres muß aber nicht der Fall sein, da bei unmittelbar mit Oxyden u. s. w. hergestellten Leinölfirnissen der Brechungsindex höher steigen kann infolge der längeren und höheren Erhitzung. Ein höherer Brechungsindex ist also nicht zu beanstanden, wenn entweder kein Harz zugegen ist oder das vorhandene Harz in Form von Resinat vorhanden ist und dessen Menge 5% nicht übersteigt.

Ferner ist eine Trocknungsprobe in folgender Weise vorzunehmen: 3 Tropfen werden auf eine Glasplatte (9 × 12 *cm*) aufgebracht, u. zw. so, daß sie in etwa gleichen Abständen auf der kleineren Halbierungslinie sich befinden. Durch abwechselndes Verstreichen mit der Fingerkuppe in der Längs- und Querrichtung werden die Tropfen gleichmäßig verteilt und die Platte dann waagrecht der Luft ausgesetzt. Das Trocknen soll bei einer Temperatur von 20°, jedenfalls nicht unter 18° und nicht über 23° erfolgen, u. zw. in zerstreutem Tageslicht. Nach 24^h soll der Film fest und mit einem Messer zu elastischen Spänen abschabbar sein. Völlige Durchtrocknung braucht erst innerhalb 48^h erfolgt zu sein.

Zu der Trocknungsprüfung wäre noch zu sagen, daß die angegebene Zeit das äußerste Maß darstellt, das zugebilligt werden kann, wenn nicht besondere Abmachungen bestehen. Gute Leinölfirnisse trocknen bei den angegebenen Bedingungen meistens schon in $8-12^h$, unter Umständen noch etwas schneller.

Weiter soll darauf hingewiesen werden, daß man von gekochten und doppelt gekochten Leinölfirnissen spricht, ohne daß diese Bezeichnungen eine bestimmte Herstellungsweise verbürgen, etwa die Herstellung bei höheren Temperaturen und dergleichen. Die genannten Lieferungsbedingungen empfehlen daher, diese Bezeichnungen ganz fallen zu lassen.

Bei der Analyse von Leinölfirnis können außer den oben angeführten Kennzahlen noch weitere Bestimmungen ausgeführt werden, die sich auf den Gehalt an Metallen erstrecken. Die Metalle werden durch Ausziehen einer ätherischen Lösung des Firnisses mit verdünnter Mineralsäure oder durch vorsichtiges Veraschen von organischen Stoffen befreit und dann, wie üblich, bestimmt. Bisweilen finden sich in geschmolzenen Resinat-Sikkativen größere Mengen Kalk, die absichtlich zugesetzt sind, um den Gehalt der Sikkative an freier Harzsäure zu verringern. Die Schwermetallsalze der Abietinsäure sind nämlich nicht neutrale Salze, sondern Komplexverbindungen, meistens von einem Molekül neutralem Salz mit einem Molekül Abietinsäure (WOLFF und DORN, *Chem. Ztg.* **1921**, 735, 1086). Ferner kann im Zweifelsfalle die Menge des Unverseifbaren bestimmt werden (nach SPITZ und HÖNIG), die nicht mehr als 1,5% betragen darf. Die Bestimmung der Jodzahl hat als Reinheitsprüfung keinen Zweck, da die Jodzahl von der Herstellungsweise abhängig ist; sie kann aber Rückschlüsse auf diese gestatten. Die Gegenwart flüchtiger Verdünnungsmittel wird durch Wasserdampfdestillation festgestellt. Kleine Mengen dieser Stoffe können bei sog. kaltbereiteten Leinölfirnissen dadurch vorhanden sein, daß zur Herstellung Leinöl mit Sikkativlösungen (sog. Sikkativextrakten, Terebinen u. a. m., in Terpentinöl, Benzin u. s. w.) vermischt wurden. (Solche Firnisse dürfen nicht ohne Kennzeichnung als Leinölfirnis oder reiner Leinölfirnis bezeichnet werden.)

Die Feststellung der sog. Sauerstoffzahl, d. h. der beim Trocknen auftretenden Gewichtsvermehrung, ist im allgemeinen zwecklos, da sie, wie erwähnt, nicht nur von der Art des Firnisses, sondern von den äußeren Bedingungen in weitestgehendem Maße abhängt, ja von der Schichtdicke erheblich beeinflußt wird.

Von anderen Ölen außer Leinöl seien noch angeführt: Chinesisches Holzöl. Dieses ist durch den Gehalt an Elaeostearinsäure ausgezeichnet, die man zuerst für eine 2fach ungesättigte Säure hielt, da sie bei der Jodzahlbestimmung nach HÜBL oder WIJS nur die zwei Doppelbindungen entsprechende Menge Jod addiert. Nach neueren Untersuchungen von BÖSEKEN und RAVENSVAY (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1925**, 241), KAUFMANN (*B.* **1926**, 1930), BAUER und ROHRBACH (*Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1926**, 53) liegt aber eine Säure mit drei konjugierten Doppelbindungen vor: $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$. Die

α-Elaeostearinsäure erfährt im Lichte eine Umwandlung zur höher schmelzenden stereoisomeren β-Elaeostearinsäure.

Holzölfirnis wird kaum im engeren Sinne, dem Leinölfirnis entsprechend, verwendet, wohl aber wird Holzölstandöl und sikkativiertes Holzölstandöl in großen Mengen zur Herstellung von Lacken und Farben (insbesondere zu sog. sodafesten Farben) benutzt. Über Trocknung des Holzöls wurden oben schon einige Ausführungen gemacht. Es soll hier noch erwähnt werden, daß Holzöl und die aus ihm gewonnenen Firnisse nicht glatt und durchsichtig auftrocknen, sondern eigentümliche wabenartige Strukturen (die Standöle nur unter bestimmten Bedingungen) zeigen. Über diese Holzölfiguren (Holzölerscheinung) s. EIBNER und ROSSMANN, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1928**, 281.

Von anderen Ölen spielen Mohnöl und Nußöl für Künstlerfarben eine gewisse Rolle. Hanföl und das dem Leinöl außerordentlich ähnliche Perillaöl werden wenig verwendet (das letztere schon wegen seines seltenen Vorkommens). Sonnenblumenöl (s. TÜTÜNNIKOW, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, 121), Maisöl und Trane werden wohl gelegentlich als Zusatzmittel vorgeschlagen, doch in der regulären Firnisfabrikation kaum verwendet, da ihre Trocknungsfähigkeit recht beschränkt ist.

Technische Darstellung von Leinölfirnis.

Zur Herstellung eines guten Firnis ist es auch bei Anwendung leichtlöslicher Sikkative notwendig, das Leinöl mit dem Sikkativ einige Zeit zu erhitzen. Nimmt man die Erhitzung gerade bei der zur Lösung erforderlichen Temperatur und in der eben ausreichenden Zeit vor, so erhält man nicht so gut trocknende Firnisse; wenigstens wird dann erst nach einiger Lagerung die jeweils geringste Trockenzeit erreicht. Lange Lagerung hat aber oft, namentlich bei bleihaltigen Firnissen, eine Abnahme der Trocknungsfähigkeit zur Folge (s. auch WILBORN, *Farben Ztg.* **33**, 862). Das Erhitzen hat ferner den Zweck, jede Feuchtigkeit zu entfernen und den Firnis ein wenig konsistenter werden zu lassen, was an sich technisch günstiger ist.

Das Erhitzen kann über freiem Feuer oder mittels gespannten Dampfes in mit Dampfschlangen oder mit Doppelmantel versehenen Kesseln erfolgen. Auch wird bisweilen Druckwasserheizung angewendet. Erhitzen über freiem Feuer wird hauptsächlich nur noch in kleineren Fabriken angewendet und in Lackfabriken, in denen die Firnisfabrikation einen kleineren Nebenbetrieb darstellt. Bei Beheizung mittels gespannten Dampfes reicht die Apparatur gewöhnlich nur aus, eine Temperatur von etwa 180° zu erzielen. In solchen Apparaten können nur Firnisse mit löslichen Sikkativen hergestellt werden, da das Arbeiten mit Oxyden u. dgl. höhere Temperaturen erfordert.

Was schließlich die Druckwasserheizung (s. Abdampfen, Bd. **I**, 18) anlangt, so findet sie in der Höhe der Temperatur keine Grenze mehr, da die Anlagen heutzutage bis für 320° gebaut werden. Sie sind vollkommen gefahrlos und bedürfen keiner besonderen Dampfkesselkonzession.

Da, wo mit freiem Feuer gearbeitet wird, ist man, wenn es sich um die Darstellung einigermaßen größerer Mengen handelt, selbstverständlich zu stationären Anlagen übergegangen. Die früher üblichen kleinen Eisenkessel findet man höchstens noch in der Lackfabrikation, nicht aber mehr in der Firniskocherei. Die Form der jetzt benutzten großen eisernen Firniskessel ist zylindrisch mit schwach nach außen gewölbtem Boden. Sie differiert in den verschiedenen Fabriken fast nur in der Größe, und diese schwankt zwischen $1/2$ und 3 m^3 Fassungsraum. Die Kessel sind sorgfältig eingemauert; das Mauerwerk wird mit Ankern zusammengehalten. Um auch die großen Apparate rasch der Einwirkung des Feuers entziehen zu können und so die Gefahr des Überschäumens und Feuerfangens zu vermeiden, hat man die Feuerung mit beweglichen, d. h. schnell herausziehbaren Rosten konstruiert und den Feuerraum (Heizerstand) vom eigentlichen Kochraum vollkommen getrennt.

Die Kessel besitzen ein Rührwerk und einen gewölbten Deckel bzw. eine konische Haube, die mittels eines weiten Stutzens mit einer zur Ventilationsanlage führenden Rohrleitung verbunden ist und durch einen Flaschenzug oder eine Kette rasch gehoben werden kann. Die Haube ist außerdem gewöhnlich mit einer verschließbaren Öffnung versehen, welche die Beobachtung des Kesselinhalts gestattet. Schließlich befindet sich ein Überlaufhahn und eine Überlaufrinne am Kessel, durch die etwa überschäumendes Öl abgeleitet werden kann.

Das Firniskochen über freiem Feuer gestaltet sich etwa, wie folgt. Der Kessel wird mit dem möglichst gut abgelagerten Öl, das aus einem nicht ganz am Boden des Leinölreservoirs angebrachten Rohr zufließt, zu höchstens $^3/_4$ gefüllt, damit genügend Steigraum bleibt, und die Temperatur unter stetem Rühren zunächst auf etwa 130° getrieben. Bei dieser Temperatur tritt ein leichtes Schäumen, verursacht durch das Entweichen von Wasser, ein. Dann wird das Sikkativ, am besten in Extraktform, in wenig Leinöl gelöst oder bei Verwendung von Oxyden, wie Braunstein, Glätte, Manganoxydhydrat, die für die Freifeuerkochung gewöhnlich oder fast ausschließlich in Betracht kommen, mit wenig Leinöl verrieben, zugegeben und die Temperatur je nach Bedürfnis auf 220°, 250° oder noch höher gesteigert und einige Stunden auf gleicher Höhe gehalten. Hierbei bleibt selbstverständlich das Rührwerk in Gang. Die Temperaturbestimmung geschieht ausschließlich mittels Thermometers. Man läßt dann den Firnis im Apparat etwas abkühlen und bringt ihn schließlich in Behälter, wo etwa ungelöstes Sikkativ und der gebildete Schleim sich absetzt und das Produkt vollkommen klar werden muß.

Für das Firniskochen mit Dampf benutzt man Kessel, die entweder mit Doppelboden oder, bei größeren Dimensionen, mit Heizschlange versehen sind. Kleinere, gußeiserne Kessel sind zuweilen emailliert; größere werden ausschließlich aus Schmiedeeisen hergestellt. Die Temperatur übersteigt selten 170°; gewöhnlich beträgt sie etwa 150°, entsprechend einer Dampfkesselspannung von ungefähr 7 *Atm.* Auch hier gehört zur Apparatur meist ein mechanisches Rührwerk; doch kann man von diesem absehen, wenn man, wie es meist geschieht, leicht lösliche Sikkative, also Resinate, Linoleate oder Soligentrockner, zur Verwendung bringt. In diesem Falle kann die Mischung durch Lufteinblasen bewirkt werden. Außer Resinaten und Linoleaten findet auch borsaures Mangan, nicht aber Manganoxydhydrat für Dampffirnisse Anwendung. Das Verfahren selbst ist natürlich ähnlich dem bei der Freifeuerbeheizung ausgeübten, nur wird eben die Temperatur niedriger gehalten. Überhitzung und Übersteigen sind hier unmöglich, und stechende Dämpfe entwickeln sich kaum.

Mit der Dampfkochung wird bzw. wurde häufig ein Blasprozeß des Öles kombiniert; indessen ist man in den letzten Jahren von den geblasenen Firnissen vielfach wieder abgekommen. Durch das Lufteinblasen wird eine geringe Bleichung und Verdickung des Firnisses erzielt, und es soll durch Einleitung der Oxydation auch gewissermaßen ein Teil des Trockenprozesses vorweggenommen werden. Die Oxydation durch Einblasen von Luft in dicke Ölschicht verläuft aber anders als die Oxydation beim Auftrocknen in dünnem Anstrich; dagegen trocknen nach WILBORN (*Farben Ztg.* **31**, 2351 [1929]) geblasene Firnisse schneller und zeigen geringere Neigung zur Trübung.

Der Vorgang der Firniskochung in Dampfapparaten unter Lufteinblasen verläuft etwa folgendermaßen. Das gut abgelagerte Öl wird in den Kessel gebracht, und der Kompressor, der die Luft in das Öl drückt, sowie das Rührwerk werden in Bewegung gesetzt. Die Luftzufuhr erfolgt durch eine am Boden des Gefäßes befindliche, mit vielen kleinen Löchern versehene Schlange in sehr kräftigem Strom. Gleichzeitig stellt man den Dampf an, treibt dann die Temperatur unter fortwährendem Einblasen von Luft bis auf 150° und erhält hierbei etwa 5^h lang. Durch den beim Einleiten der feinverteilten Luft einsetzenden chemischen Prozeß wird übrigens

die Temperatur von selbst gesteigert. Dann setzt man das Sikkativ zu — beispielsweise auf 1000 *kg* Öl 40 *kg* harzsaures Blei-Mangan, das man am vorteilhaftesten vorher in einem kleinen Kessel in etwa 40—60 *kg* Leinöl heiß gelöst hat. Man hält nun noch etwa 1^h die Temperatur aufrecht, indem Rührwerk und Luftpumpe weiterarbeiten. Dann läßt man unter Rühren und Blasen abkühlen und befördert die Abkühlung wohl auch dadurch, daß man nach Absperrung des Dampfes kaltes Wasser durch die Dampfschlange führt. Nach dem Abkühlen, das ungefähr 2^h in Anspruch nimmt, wird der Firnis abgefüllt.

Zuweilen hört man auch sofort nach dem Sikkativzusatz mit dem Erwärmen auf und bringt das Sikkativ überhaupt erst hinzu, wenn die Masse bereits auf etwa 120° abgekühlt ist; dann verrührt man noch mit Rührwerk und wenig Luft einige Stunden.

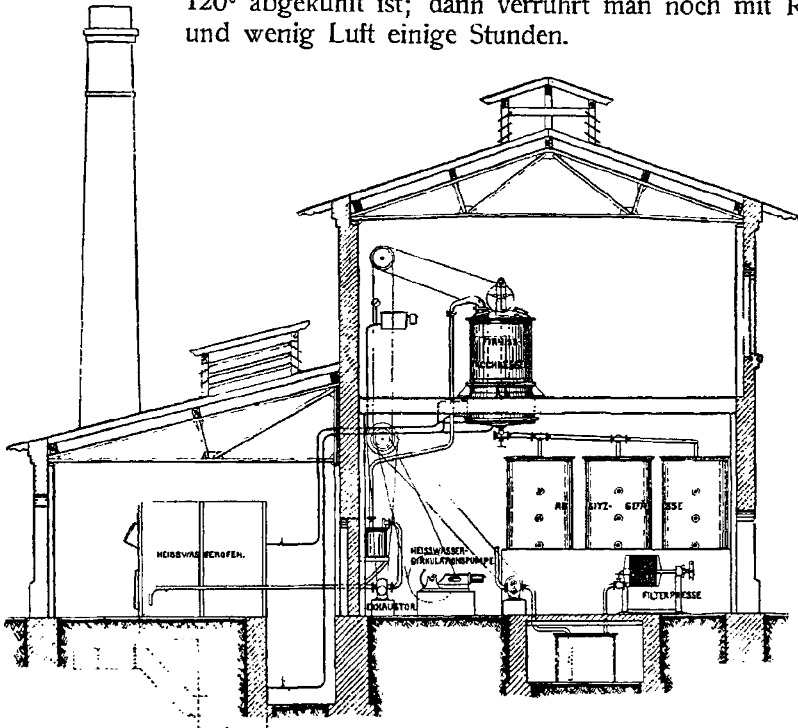


Abb. 224. Firniskochanlage der AKTIEN-MASCHINENFABRIK SANGERHAUSEN.

Eine weitere Art der Firnisbereitung ist die mit Heißwasser unter Druck. Eine solche Anlage wird in Abb. 224 wiedergegeben.

Sie besteht aus einem Kochapparat mit Heißwasserofen, Zirkulationspumpe, Absorptionsgefäß mit Exhaustor, Firnissammelbehälter, Rotationspumpe, Luftkompressor und Filterpresse. Der Kochapparat besitzt einen gußeisernen Unterteil mit in der Wandung homogen eingegossenen Rohrschlangen nach System FREDERKING (vgl. Bd. I, 18, Abb. 31), in denen das heiße Wasser zirkuliert. Der obere Teil des Kochapparates wird aus Guß- oder Schmiedeeisen ausgeführt. Im Apparat befindet sich ein Torpedorührer mit Welle, deren Antrieb mittels Kegelräder und Riemenscheibe erfolgt, ferner eine gelochte Rohrschlange, die zum Verteilen der Luft dient. Diese Kochapparate können auch mit Kupfer oder Aluminium ausgekleidet werden. Die beim Kochen des Firnisses entweichenden Dämpfe werden mittels Exhaustors durch ein teilweise mit Wasser gefülltes Absorptionsgefäß gesaugt und darnach unter die Feuerung des Heißwasserofens geführt, wo sie verbrennen. Diese Kochapparate werden bis 20 000 *l* Totalinhalt ausgeführt. Es können in ihnen Temperaturen von 320° bequem erzielt werden. Die fertig gekochten Produkte werden durch ein Bodenventil in Stand- bzw. Ablagerungsbehälter abgelassen, wo sie abkühlen, darnach nötigenfalls gefiltert und abgefüllt.

Neuerdings wird bei derartigen Siedeanlagen das heiße Zirkulationswasser vermittels Pumpe durch das Rohrsystem gefördert, wodurch eine gezwungene und gleichmäßige Zirkulation bewirkt wird. Durch diese findet im Heißwasserofen eine rapide Wärmeaufnahme des Zirkulationswassers in den Rohrschlangen von den Heizgasen statt, und dadurch wird erreicht, daß in dem Kochgefäß eine schnelle Wärmeabgabe an die darin befindlichen Produkte erfolgt, wodurch die Leistung der Kochgefäße um etwa 50% gesteigert wird gegenüber den Kochapparaten mit Heißwasserheizung, bei welchen nur eine natürliche Wasserzirkulation besteht. Die Heizwasserkochanlagen haben sich in der

Praxis seit vielen Jahren bewährt. Sie benötigen sehr wenig Brennmaterial, sind einfach in der Wartung und haben den Vorteil, daß man mit ihnen Temperaturen erreicht, die sonst nur mit Freifeuer, nicht aber mit Dampf zu erlangen sind, trotzdem aber die Feuersgefahr vermeidet.

Der Gang der Arbeit selbst entspricht den anderen Verfahren.

Von Wichtigkeit bei der Firnisfabrikation ist die Ableitung der entstehenden Dämpfe, für die naturgemäß auch behördlicherseits Vorschriften gegeben sind. In noch höherem Maße gilt dies für die verwandte Lackfabrikation; es soll daher an jener Stelle näher darauf eingegangen werden.

Außer den genannten, allgemein angewendeten Verfahren der Firnisbereitung mit Sikkativen sind noch eine Reihe anderer Methoden (Oxydations-, Elektro- u. s. w. Verfahren) vorgeschlagen worden, von denen aber keine sich auf die Dauer bzw. in größerem Maßstabe in die Praxis einzuführen vermocht hat. Als besonders charakteristisch sollen hier noch die Verfahren nach dem *D. R. P.* 71493 (H. PFANNE) und 195663 (A. GENTHE) angeführt werden.

Das erste Patent betrifft einen Apparat zur Herstellung von Firnis mittels Elektrizität. Nach diesem wird Leinöl während $2-3^h$ in einem Holzbottich mit verdünnter Schwefelsäure durch ein mit Metallbürsten besetztes Rührwerk emulgiert. Gleichzeitig geht ein elektrischer Strom durch das Öl, wobei das Rührwerk den einen Pol und zwei in den Holzbottich eingesenkte vertikale Zinkplatten den anderen Pol bilden. Während des Prozesses erwärmt sich das Öl von selbst.

Das durch das zweite Patent geschützte Verfahren zur Herstellung von Leinölfirnissen u. s. w. ist dadurch gekennzeichnet, daß bestimmte, für den Leinöltrockenprozeß eigentümliche Peroxyde vorgebildet werden, entweder dadurch, daß Leinöl unter Oberflächenentwicklung dem Luftsauerstoff und kurzwelligem Licht, wie Uviollicht, ausgesetzt wird oder daß Leinöl im Anodenraum unter Verhältnissen oxydiert wird, die Peroxydbildung gestatten (z. B. in schwach alkalischer Natriumsulfatlösung an Bleielektroden).

Standöl (Buchdruckerfirnis). Die zweite Art von Ölfirnissen, sog. Stand- oder Dicköle, wird durch langes Erhitzen der trocknenden Öle auf hohe Temperaturen erzeugt. Je nach Dauer und Höhe der Temperatur ergeben sich dabei mehr oder weniger dickflüssige bis fadenziehende Flüssigkeiten. Beim Leinöl ist mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen von nahe 300° erforderlich, um höher viscose Öle zu erhalten. Beim Holzöl verläuft die Reaktion dagegen sehr schnell. Dieses unterscheidet sich vom Leinöl auch dadurch, daß bei zu langem Erhitzen das Öl zu einer Gallerte erstarrt. Bei einer Temperatur von etwa 300° erfolgt das Gelatinieren schon nach etwa 10–15′, bei 250° etwa nach $^1/_2{}^h$. Gelegentlich, aber sehr selten, gelatiniert übrigens auch Leinöl.

Beim Erhitzen wird außer der Konsistenz auch die Dichte erhöht, beim Leinöl auch der Brechungsindex, nicht aber beim Holzöl, dessen Brechungsindex vielmehr sinkt. Bei beiden Ölen sinkt die Jodzahl, während die Verseifungszahl sich nur wenig oder gar nicht verändert. Dagegen steigt beim Leinöl die Säurezahl, gelegentlich bis zu einer Höhe von 35–40, meistens etwa bis zu 15–25. Die Hexabromidzahl sinkt sehr schnell und beträgt schon bei relativ dünnen Standölen nur einige Einheiten; dickere geben keine ätherunlöslichen Hexabromide mehr.

Der Vorgang bei der Standölbildung wurde anfangs als eine Polymerisation aufgefaßt, der beim Holzöl zu einem festen Polymerisationsprodukt führen sollte. WOLFF (*Farben Ztg.* **1913**, 1171) konnte dann aber zeigen, daß Holzöl, das gerade bis zum Gelatinieren erhitzt wird, noch erhebliche Mengen unveränderten Öles enthält, und schloß daraus, daß eine chemische Reaktion, vielleicht Polymerisation, ein Reaktionsprodukt liefert, das im noch unveränderten Öl kolloidal löslich ist und bei genügender Konzentration mit diesem ein Gel liefert.

Später schienen Molekulargewichtsbestimmungen sogar darauf hinzudeuten, daß der ganze Vorgang ein rein kolloidchemischer ist, ohne daß chemische Veränderungen, wenigstens in größerem Umfange, sich abspielen (WOLFF, *Ztschr. angew. Chem.* **1924**, 729; **1925**, 489). Diese Ansicht wurde auch dadurch gestützt, daß sich bei Behandlung mit dissoziierenden Metallsalzen, insbesondere mit Eisenchlorid, ja auch schon mit Salzsäure allein ähnliche Verdickungen, beim Holzöl bis zur Gelatinierung, erzeugen lassen wie durch Erhitzen. Eine genaue Kenntnis des sicher sehr komplizierten Reaktionsmechanismus haben wir noch nicht, doch dürfte man wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß chemische Prozesse, darunter

auch Polymerisation, vielleicht auch Umesterungen, neben kolloidchemischen verlaufen, wobei die letzteren zum Teil wenigstens durch die ersteren bedingt sein dürften.

Die technische Herstellung wurde früher in offenen Kesseln vorgenommen. Heute ist man vielfach zu geschlossenen Kesseln übergegangen, die etwa 5000 *l* fassen; das Öl wird dabei mit Kohlensäure überschichtet, die einerseits eine Oxydation des Öles verhindern soll, andererseits die Feuersgefahr verringert (J. A. R. WÜRTH, *Farben Ztg.* **30**, 457 [1924]; H. WESKOTT, *Farbe und Lack* **1925**, 198).

Während man früher nur Leinölstandöle kannte, sind heute Leinölstandöle, Holzölstandöle und Gemische von beiden oder Standöl, das durch Erhitzen einer Mischung von Leinöl und Holzöl hergestellt ist, im Handel.

Die Standöle werden, wie bereits erwähnt, zur Herstellung von Druckfarben u. dgl. benutzt, aber in sehr großem Ausmaße auch zur Herstellung von Lacken und Farben. Anstrichfarben mit einem Gehalt an Standöl „verlaufen" viel besser als Leinöl- bzw. Leinölfirnisfarben, d. h. die Pinselstriche verschwinden. Schon durch die dadurch bedingte glatte Oberfläche wird der durch den Anstrich erstrebte Schutz gegen Atmosphärilien erhöht, dann aber auch dadurch, daß die Standölfilme weniger quellbar sind als Leinölfilme. Die deutsche Reichsbahn schreibt daher neuerdings bei Rostschutzanstrichen für die Deckanstriche standölhaltige Farben vor.

Praktisch kommen zur Standölherstellung nur die beiden genannten Öle in Frage. Prinzipiell lassen sich mit allen trocknenden Ölen Standöle herstellen. Es sei erwähnt, daß Mohnölstandöle eine mehr leinölartige Trocknung zeigen, so daß bei den Standölen der Unterschied des Mohnöls und Leinöls sich verwischt (s. o.).

Literatur (außer der bereits im Texte angeführten): R. S. MORRELL und H. R. WOOD, The Chemistry of Drying Oils. London 1927. — SEELIGMANN und ZIEKE, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie. Lehrbuch der Fabrikation von Lacken und Firnissen sowie Beschreibung und Untersuchung der dazu verwandten Rohmaterialien. 4. Aufl. 1929. — Eine ausgezeichnete kritische Übersicht über den Stand der Forschung der Trocknung und Verdickung findet sich in dem Buche von K. H. BAUER, Die trocknenden Öle. Stuttgart 1928. — Von wichtigen Literaturstellen seien noch genannt: L. AUER, *Farben Ztg.* **1926**, 1240; **1927**, 682; *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1927**, 9. — CHATAWAY, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1928**, 167. — EIBNER, *Farbe und Lack* **1925**, 457; *Farben Ztg.* **1926**, 1398; **1927**, 2848; *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1927**, 183, 201. — EVANS, MARLIN und LOWER, *Ind. engin. Chem.* 1927, 640. — J. S. LONG und W. S. EGGE, *Ind. engin. Chem.* **1928**, 809. — J. S. LONG und G. WENTZ, ebenda **1925**, 905. — J. S. LONG und C. N. MOORE, ebenda **1927**, 901. — J. SCHEIBER, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1927**, 6; *Farben Ztg.* **1927**, 680; *Farbe und Lack* **1927**, 26; *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 1579. — SCHEIFELE, *Farben Ztg.* **1927**, 739. — SLANSKY, *Ztschr. angew. Chem.* **1921**, 533; **1922**, 389; *Kolloid-Ztschr.* **1928**, 128. — VOLLMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 337; *Farben Ztg.* **33**, 1531, 1599. — WOLFF, *Farben Ztg.* **1926**, 1239, 1457; *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1925**, 140; **1928**, 314. — Über Holzöltrocknung und Polymerisation: EIBNER, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1924**, 69. — H. HILDEBRANDT, Dissert. Ref. *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 435. — NAGEL und GRUESS, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 10. — MARCUSSON, *Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 148, 780. — WOLFF, *Farben Ztg.* **1925**, 1262. *Hans Wolff.*

Fischtran s. Fette und Öle (Bd. V, 245).

Fixative sind Lösungen von Harzen, Kautschuk, Casein u. s. w. in flüchtigen Lösungsmitteln und dienen dazu, um Bleistift-, Kohle-, Kreidezeichnungen unverwischbar zu machen.

Benutzt wird z. B.: Eine Lösung von 1 Tl. Kautschuk in 12 Tl. Tetralin. — 15 *g* Casein werden mit 3 *g* Borax in 100 cm^3 Wasser gelöst und ein Gemisch von 63 cm^3 Wasser und 25 cm^3 Alkohol hinzugefügt. Auch ein Einlegen der Zeichnung in gleiche Teile gekochte Milch und Wasser bewirkt Fixierung. — Ferner eine Lösung von 80 Tl. Sandarak in 450 Tl. Spiritus (E. O. RASSER, *Kunststoffe* **1929**, 6). *Ullmann.*

Flachs oder Lein ist die wichtigste Bastfaser, zugleich die älteste von Menschen benutzte Gespinstfaser. Aus den Funden bei der Ausgrabung von Pfahlbauten geht hervor, daß ihre Verwendung bis in vorgeschichtliche Zeiten zurückreicht. Die Völker des Abendlandes wie des Morgenlandes haben neben der dem Tierreich entstammenden Wolle Flachs versponnen und Leinen getragen. Bis Anfang des 19. Jahrhunderts beherrschte die deutsche Leinenindustrie mit ihren Erzeugnissen

den Weltmarkt diesseits und jenseits des Ozeans. Sie ging zugrunde, als die amerikanische Baumwolle und mit ihr die Maschinenspinnerei aufkam. Der Flachsbau hat sich nur noch in der Gegend von Danzig, Königsberg, Memel, Hannover und Braunschweig gehalten. Die Hauptmenge des Flachses wird heute im ehemaligen Kurland, Rußland, woher auch die anderen Länder ihren Flachssamen beziehen, Irland, Belgien und Holland angebaut.

Die Leinpflanze gehört zur botanischen Gattung Linum. Von den zahlreichen Arten kann man nur wenige zur Flachsgewinnung verwenden, hauptsächlich den am weitesten verbreiteten gebräuchlichen Lein (Linum usitatissimum). Dieser wird in drei Arten: als Schließlein (Linum usitatissimum var. vulgare) mit höherem Stengel, Springlein (Linum usitatissimum var. crepitans) mit niedrigem Stengel und Königslein (Linum usitatissimum var. regale) gezogen. In Amerika wird auch noch Linum Lewesii neben usitatissimum angebaut; doch dient der dortige Flachs mehr zur Gewinnung von Leinöl.

Die Pflanze hat in hohem Grade die Fähigkeit, sich den Verhältnissen von Boden und Klima anzupassen, nur mit dem Unterschiede, daß sie in wärmeren Gegenden viel Samen und schlechten Bast, in kälteren wenig Samen und besseren Bast liefert. Je nachdem man auf Samen oder Bast Wert legt, läßt man der Pflanze die Freiheit, sich zu verästeln, oder man „ländert“ sie, d. h. man zwingt die jungen Pflanzen, durch auf den Acker geschichtetes Reisig oder kreuzweise gespannte Schnüre hindurchzuwachsen und hoch aufzuschießen („lin ramé“, Abb. 225). Demselben Zwecke dient auch möglichst dichte Aussaat. Je nach der Zeit der Aussaat, März, April oder Juni, unterscheidet man den geschätzteren Früh- und den Spätlein. Die Pflanze ist einjährig und wird bis 1 *m* hoch. Sie hat lanzettförmige Blätter und treibt himmelblaue Blüten. Aus diesen entwickeln sich zur Reifezeit 5fächerige, erbsengroße Samenkapseln, in deren Innerem sich die rotbraunen, glänzenden Leinsamen befinden. Wenn die unteren Stengelblätter sich gelblich und die grünen Samenkapseln sich bräunlich zu färben beginnen, zur Zeit der „Gelbreife“, wird zum Zwecke der Fasergewinnung geerntet, da die Fasern dann noch weich sind. Will man dagegen nur Samen und daraus Leinöl gewinnen, so muß die Pflanze bis zum vollständigen Gelbwerden ausreifen.

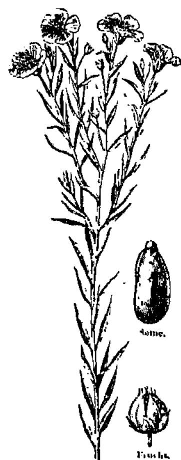


Abb. 225. Flachs.

Zum Zwecke der Fasergewinnung werden die Pflanzen zunächst gerauft, d. h. mit der Wurzel aus dem Boden gerissen. Die ausgerissenen Stengel werden, zu Garben vereinigt, zum Trocknen hingestellt. Nach einigen Tagen werden die inzwischen nachgereiften Samenkapseln herausgeschlagen oder nebst Blüten und Seitenästen durch das Riffeln mit einem eisernen Kamm herausgekämmt. Das so erhaltene „Flachsstroh“, auch „Rohflachs“ genannt, enthält etwa 25% Bast, der zwischen dem Cambium oder Splint, d. h. dem in Bildung begriffenen Holze, und der Rinde sitzt. Seine Fasern sind mit Splint und Rinde sowie untereinander durch eine klebrige leimartige Pektinsubstanz, die „Pektose“, verbunden. Diese Intercellularsubstanz zu zersetzen, ist die Aufgabe der Röste oder Rotte. Im Laufe der Jahrtausende haben sich verschiedene Röstverfahren herausgebildet und bis heute erhalten. Zu den natürlichen, im landwirtschaftlichen Betriebe durchgeführten Rotten gehört die Kaltwasser-, die Tau- und die gemischte, zu den künstlichen oder Fabrikrotten die Warmwasser-, die Heißwasser- und die chemische Rotte. Die natürlichen und die Warmwasserrotte beruhen auf einem Gärungsvorgang, der durch meist auf dem Material sitzende oder in Gestalt alten Röstwassers zugesetzte Bakterien bewirkt wird.

Über die dabei wirksamen Bakterien haben K. STÖRMER, (Ztrlbl. Bakt. **13**, 13 und 306), ROSSI-PORTICI (Österreich. Wollen- und Leinenindustrie **1908**, 641, 1409) und F. TOBLER und D. CARBONE (*Faserforsch.* **1922**, 163) gearbeitet. Vgl. auch O. SILBERRAD, *D. R. P* 264 557, 265 057; *Ztschr. angew. Chem.* **1913**, 612 und 667, MEHLHARDT; *D. R. P.* 286 270; *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1916**, 73, und G. RUSCHMANN, F. TOBLER, Grundlagen der Röste. Leipzig 1923. Ferner G. RUSCHMANN, Deutsche Leinenindustrie **1924**, 360; *Melliands Textilber.* **1924**, 754; F. TOBLER, *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1925**, 3; P. WAENTIG, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1237.

Die Kaltwasserrotte geschieht von April bis Oktober in besonders ausgehobenen Lehmgruben oder in fließendem Wasser. In Belgien benutzt man das langsam fließende, weiche Wasser der Lys. 1200—1500 *kg* der durch Stroh zusammengehaltenen Bündel werden in einer Hürde senkrecht zusammengeschichtet und die gefüllte Hürde ins Wasser gestoßen. Durch Belasten mit Steinen begegnet man dem infolge der Fäulnisgase gebildeten Auftrieb. Nach 5—20 Tagen, je nach der

Temperatur, wird die Hürde geleert; die gelblich gewordenen Bündel werden am Ufer niedergesetzt. Zur vollkommenen Trocknung werden die Puppen öfters gewendet und schließlich in mächtigen Schobern zusammengestellt, wo sie der weiteren Verarbeitung harren. Die Ausbeutung an Röstflachs beträgt etwa 73% des Flachsstrohs. Der russische Motschenetz-Flachs ist wassergeröstet.

Die Tauröste dauert länger, bis zu 8 Wochen. Die Flachsstengel bleiben so lange auf Wiesen ausgebreitet, bis der Bast sich willig vom Stengel löst. Das feuchte warme Klima Irlands eignet sich besonders für die Tauröste. Der russische Slanetz-Flachs ist taugeröstet. Die gemischte Röste röstet zunächst im Wasser vor und darauf auf der Wiese fertig.

Die wichtigste unter den künstlichen Rösten ist die Warmwasserröste, auch SCHENKsche, amerikanische oder Schnellrotte genannt. Sie will die Langwierigkeit des Verfahrens abkürzen und der Gefahr des Überröstens vorbeugen. Die Bündel werden senkrecht in Bottiche oder gemauerte Gruben mit Dampfschlangen gestellt und dem Wasser die für die Bakterien günstigste Temperatur von 35⁰ erteilt. So arbeitet z. B. die erste ungarische Flachsröstanstalt in Ersekujvar (Neuhäusl) (*Leipz. Monatschr. Textilind.* **1908**, 71). Die Röste ist in 2–3 Tagen beendigt. C. VANSTEENKISTE befreit nach *D. R. P.* 178 901 die Stengel vor der eigentlichen Röste durch häufigeres Auslaugen mit warmem Wasser von den wasserlöslichen Bestandteilen. Hierdurch und durch wiederholtes Lüften während des Röstens wird die für die Faser schädliche, übelriechende Gärung verhindert. POWNELL quetscht die gerösteten Stengel durch Walzen ab und bewirkt durch diese Befreiung von den schleimigen Substanzen, daß sich Faser und Holz nach dem Trocknen leichter scheiden. Wichtig scheint die Harnstoffröste zu sein, die mit einer Harnstoffkonzentration von 0,25% und bei 27–30⁰ arbeitet. Die Färbung der Faser ist besser; sie ist griffiger und besser unterteilt (O. FLIEG, Faserforschung **1925**, 131; F. TOBLER, ebenda **1925**, 141).

Die Heißwasserröste hat sich nirgends eingeführt; ebensowenig die chemische Röste nach BAUR (*D. R. P.* 68807 und 80023) (bei etwa 100⁰ mit ½%iger Schwefelsäure) (*Chem.-Ztg.* **1906**, 983). Siehe auch *D. R. P.* 146 956, 199 042, 197 659, 167 712 und das *A. P.* 1 034 195.

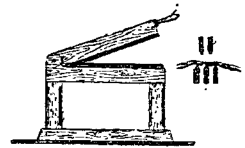
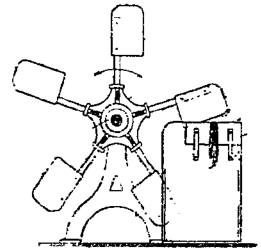


Abb. 226. Handbreche.

Dem Rösten folgen nun die mechanischen Behandlungen, die die Zerkleinerung und Entfernung der Holzteile, der sog. Schäbe, bezwecken. Das Botten oder Klopfen macht den Anfang und geschieht mittels gekerbter Hämmer oder durch ein von einer Mühle betriebenes Pochwerk.

Das Brechen besteht in einem vielfachen Knicken der Stengel mittels der Handbreche (Abb. 226), bei welcher die 2 Messer des Deckels beim Abwärtsbewegen zwischen die 3 Messer der Lade geraten, oder mittels der Brechmaschine, bei welcher die Stengel durch geriffelte Walzen, die ersten mit gröberen, die letzten mit feineren Riffeln, gezogen werden. Die Ausbeute beträgt etwa 41% des Flachsstrohs.


Abb. 227. Schwingmaschine.

Das Schwingen besorgt der Schwingstock. Die Flachsriste wird von Hand mit dem hölzernen Schwingbeil oder der Schwingmaschine geschlagen. Das Schwingbeil ist bei der Schwingmaschine durch 5 hölzerne, auf den Armen einer sich drehenden Welle befestigte Schwingmesser ersetzt (Abb. 227). Etwas schonender als das Schwingen verfährt das Ribben und Risten. Der Flachs wird auf einer weichen Unterlage mit einem stumpfen Messer gestrichen; der straff gespannte Flachs wird über die scharfe Kante des Ristebocks gezogen. Die beim Schwingen abfallenden, hauptsächlich aus dem Wurzelende und der unreifen Spitze des Stengels stammenden kurzen Fasern heißen Schwingwerg oder -heede und werden in der Wergspinnerei auf Werg oder Towgarn verarbeitet. Über weitere Verwendung von Flachswerg s. *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1913**, 274. Die Kotonisierung, d. h. die Zerlegung in kurze, baumwollähnliche Fasern, ist schon 1850 von P. CLAUSSEN im *E. P.* 13224 vorgeschlagen worden (W. SCHEWELIN, *Chem.-Ztg.* **1911**, 268) und hat durch die Baumwollnot während des Weltkrieges erhöhte Bedeutung erlangt (O. JOHANNSEN, *Melliands Textilber.* **1922**, 149). Daraus gesponnene Garne sind als „Linofil" und „Linolana" im Handel.

Die Ausbeute an Schwingflachs beträgt etwa 22%, die an Heede etwa 2% des Flachsstrohs. Die Schäbe wurde bisher verbrannt; neuerdings versucht man sie noch in der Papier- und Viscoseerzeugung zu verwerten (W. G. SCHAPOSCHNIKOW, *Chem.-Ztg.* **1911**, 268).

Die deutschen Flachsspinnereien beziehen fast nur Schwingflachs. Die anschließende Arbeit, das Hecheln, nehmen sie meist selbst vor.

Durch das Hecheln, eine Art Kämmung, dem Krempeln der Baumwollspinnerei vergleichbar, werden einerseits die letzten anhaftenden Schäben entfernt, andererseits die vielfach noch bandförmigen Faserbündel zerlegt und verfeinert, parallel gelegt und von den kürzeren Fasern, dem Hechelwerg, befreit.

Mit der Handhechel besorgt dies der Arbeiter, indem er die Flachsriste um die rechte Hand schlingt, mit der linken das freie Ende fächerförmig ausbreitet und es behutsam durch die senkrecht eingeschlagenen Nadeln der ruhenden Hechel zieht. Bei der Hechelmaschine (Abb. 228) wandert die an Kluppen *g* aufgehängte Riste *f* durch mehrere Felder von einer Seite zur anderen, sich in jedem Felde senkend und hebend, indem sie gleichzeitig von je zwei gegenüberstehenden, sich abwärts bewegenden und einen Kreislauf vollführenden Hechelketten *c* von zunehmender Feinheit ausgekämmt wird. Nach dem Durchgang werden die Risten mit dem anderen bereits gehechelten Ende eingespannt und nochmals durch die Maschine geschickt. Die herausfallenden Schäbeteilchen fallen nach *i*; die rotierenden Bürstenwalzen *k* nehmen das Werg aus den Hechelstäben *a* und streichen es in die Kammwalzen *l*, aus denen es durch den Hacker *m* herausgehackt wird; *n* sind Wergkästen, *o* rotierende Putzbürsten.

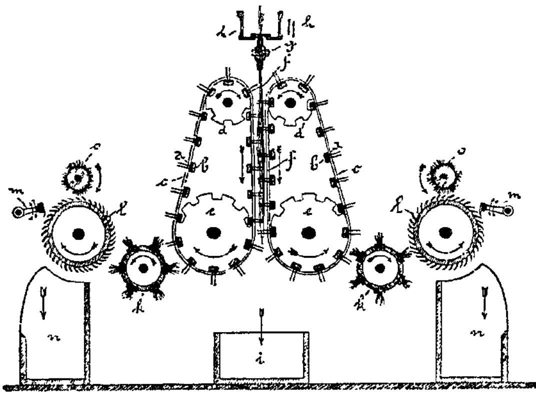


Abb. 228. Hechelmaschine.

Die Ausbeute beträgt nach 3maligem Hecheln an Flachs etwa 9%, an Heede etwa 11%, nach 6maligem Hecheln an Flachs etwa 7,8%, an Heede etwa 12,7% des Flachsstrohs (O. N. WITT, Spinnfasern. S. 143; *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1908**, 73).

Für die Herstellung feinster Garne wird der Flachs noch geklopft und gebürstet sowie durch Kochen mit Pottaschelösung vom Pflanzenleim befreit; er wird dadurch weicher und glänzender (A. v. TUPALSKI und W. v. SCHEWELIN, *D. R. P.* 216 892; *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1909**, 321; *Chem.-Ztg.* **1911**, 268).

Die physikalischen Eigenschaften des Flachses sind zum Teil wertvoll und können durch sachgemäße Durchführung der erwähnten Vorarbeiten günstig beeinflußt werden. Der Glanz ist seidig, nur in überrottetem Zustande matt. Die Farbe ist weißlich, hellblond bis grau. Die Reißfestigkeit der Einzelfaser ist 13–26 *g*, also größer als die der Baumwolle (Verwendung zu Reichskassenscheinen). Das *spez. Gew.* beträgt etwa 1,5. Der Wassergehalt beläuft sich bei der lufttrockenen Faser auf 6–7%, der Konditionierzuschlag ist vom Turiner Kongreß 1875 auf 12% festgesetzt worden. Das Wärmeleitungsvermögen ist größer als das der Baumwolle; deshalb tragen sich leinene Hemden kühler als baumwollene. Die technische Faser, ursprünglich in der Pflanze etwa 1 *m* lang, ist durch den langwierigen Gewinnungsvorgang bis auf etwa 1/2 *m* zusammengeschrumpft. Durch Auflösen des verkittenden Pflanzenleims vermittels alkalischer Laugen oder mit Hilfe verdünnter Chromsäure erhält man daraus die Elementarfasern. Diese sind 4–66 *mm*, meist 25–30 *mm* lang und 12–26, meist 15–17 μ dick. Das mikroskopische Bild (Abb. 229) zeigt häufig das zugespitzte Ende (*2*), Querspalten und Verschiebungen (*3*), scharf eckige polygonale Querschnitte (*5*) und ein schmales Lumen.

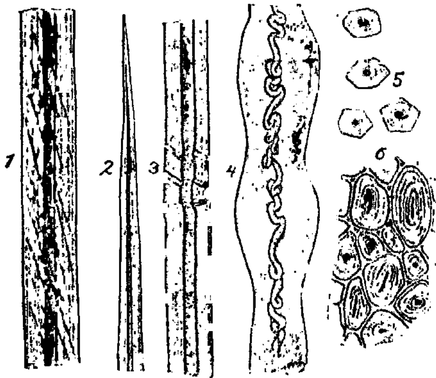


Abb. 229. Flachs nach *Lunge*.
1 Faser mit spiraliger Streifung; *2* Spitze der Faser; *3* Faser mit Stauchungsstellen; *4* Faser mit Kupferoxydammoniak behandelt; der Innenschlauch hat sich wurmförmig gekrümmt; *5* einzelne Fasern im Querschnitt; *6* Faserngruppe der Handelsware im Querschnitt.

Die chemischen Eigenschaften des Flachses werden in der Hauptsache durch seinen Hauptbestandteil, die Cellulose, bedingt. Doch stellt er keine so reine

Cellulose dar wie Baumwolle. Nach v. HÖHNEL tritt knotenweise starke Verholzung auf. Daher gibt ungebleichter Flachs die beiden Ligninreaktionen, nämlich Gelbfärbung mit salzsaurem Anilin und Rotfärbung mit 10%igem alkoholischen Phloroglucin und *konz.* Salzsäure (GRANDMOUGIN, *Ztschr. Farbenind.* **1906**, 321). Den Quellungs- und Lösungsvorgang in Kupferoxydammoniak hat HERZOG beschrieben (Abb. 229, *4*). Der gehechelte Flachs enthält außer 70–80% Pektocellulose, 1,6 bis 3,8% Lignin und 6–7% Wasser noch 1–2% Fett und Wachs (C. HOFFMEISTER, *B.* **36**, 1047 [1903]; A. BIANCHI und G. MALATESTA, *Ztschr. angew. Chem.* **28**, II, 459, 495 [1915]), 1–6% Mineralstoffe, die eine weiße Asche hinterlassen, schließlich etwas Öl und Gummistoff. Die Pektocellulose enthält das schwachsaure kolloide Pektin, das sich zu Arabinose und Galaktose hydrolysieren läßt (J. EHRLICH, *Chem.-Ztg.* **1917**, 197; v. FELLENBERG, *Biochem. Ztschr.* **1918**, 118).

Die Unterscheidung von Baumwolle und Leinen geschieht meist durch das Mikroskop. Über den Nachweis neben anderen Gespinstfasern sowie über weitere Erkennungsmethoden s. *Lunge-Berl* **4**, 524, sowie besonders HERZOG (*Chem. Ztrlbl.* **1908**, II, 546). Bei der Probe nach SONNTAG-SCHWEDE (Textile Forschung **1921**, 165) – Naßmachen eines Faserbündels – zeigt er Linksdrehung wie Nessel und Ramie, während Jute, Manilahanf, Sisal, Typha und Ginster Rechtsdrehung zeigen.

Die Welterzeugung betrug im Jahre 1912 587 435 *t*, davon entfielen 456 142 *t* auf Rußland, 20 899 *t* auf Frankreich, 13164 auf Irland und nur 3580 auf Deutschland (KERTESZ, Die Textilindustrie sämtlicher Staaten **1917**, 19).

Im Jahre 1924 betrug die Flachsproduktion nach G. MÜLLER (*Chem. Ind.* **1925**, 478) nur etwa 480 000 *t*; davon produzierten etwa 70% Rußland, 6,9% Polen, 5% Litauen, 3,8% Lettland, 3% Deutschland, 2,2% Frankreich, 1,1% Irland. Auf 1 *ha* werden in Deutschland etwa 880 *kg* Flachs geerntet, die 635 *kg* Garn ergeben. 1 *kg* Flachs kostet 4,45 M. als Rohware und 5,70 M. als Bleichware. 1913 betrug in Deutschland die Einfuhr etwa 36 000 *t* im Werte von etwa 19 Million. M. Neuere Zahlen sind nicht erhältlich, da die deutsche Statistik Flachs, Hanf, Jute u. dgl. in neuerer Zeit zusammenfaßt.

Das Mercerisieren des Flachses hat keine praktische Bedeutung erlangt; vgl. A. HERZOG, Textilber. **1920**, 136, und P. P. VIKTOROFF, ebenda **1925**, 169.

Leinenbleiche. Flachs wird hauptsächlich als Garn oder Gewebe gebleicht. In loser Form wird er nur als Spinnereiabfall für die Papierfabrikation gebleicht und unterliegt dann denselben, nur öfters wiederholten Behandlungen wie lose Baumwolle. Auch Leinengarn und -gewebe werden im wesentlichen nach den gleichen Verfahren gebleicht wie Baumwolle (Bd. **II**, 135); dabei ist jedoch zwei Umständen Rechnung zu tragen: 1. Flachs enthält mehr natürliche Verunreinigungen als Baumwolle, nämlich 15–20%, je nach der Vorbehandlung, die er namentlich beim Rösten erfahren hat, gegenüber etwa 5% bei Baumwolle. 2. Flachs ist sowohl gegen Alkalien wie gegen Oxydationsmittel empfindlicher als Baumwolle. So kommt es, daß Flachs zwar nachhaltiger, aber doch schonender gebleicht werden muß. Von ganz besonderem Belang für den Bleicher ist der hohe Gehalt des Flachses an Eiweißkörpern. Letztere geben nach CROSS, BEVAN und BRIGGS (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1908**, 260; *Chem.-Ztg.* **31**, 369 [1908]) mit Chlor unlösliche Verbindungen, sog. Chloreiweißverbindungen; diese spalten allmählich Salzsäure ab, die die Faser angreift (E. RISTENPART, *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1928**, 481), werden aber durch Behandlung mit Alkalien oder Reduktionsmitteln (schwefliger Säure) zerstört. Ein Maßstab des Vorhandenseins von Eiweißkörpern ist der Stickstoffgehalt (KNECHT, *Chem.-Ztg.* Rep. **1908**, 314; HERZOG, *Kunststoffe* **1911**, 401). Das Bleichen muß möglichst so weit durchgeführt werden, daß das Ausbleiben der Jodkalium-Stärke-Reaktion die Abwesenheit der Chloreiweißverbindungen anzeigt.

Die Bleichverfahren für Leinen haben sich in den letzten Jahrzehnten nicht in dem Maße entwickelt wie diejenigen für Baumwolle. Man neigt im allgemeinen der Überzeugung zu, daß das Schwergewicht auf die alkalische Kochung zu legen sei, während dem Chlor nur die Aufgabe zufalle, den darnach noch verbleibenden kleinen Rest von Verunreinigungen zu entfernen. Andererseits hat man aber gefunden, daß die Chlorung die Entfernung der Pektinstoffe durch die nachfolgende Kochung wesentlich erleichtert. Vor allen Dingen ist man bestrebt, die

viele Handarbeit infolge der sich so oft wiederholenden Koch- und Bleichvorgänge durch Maschinen zu ersparen und besonders die langwierige Rasenbleiche zu ersetzen.

Die Rasenbleiche (Bd. **II**, 485) ist nach LEIMDÖRFER keineswegs ganz unschädlich. Er beobachtete nach 28tägiger Rasenbleiche bei Leinen eine Einbuße an Reißfestigkeit von 36% und an Elastizität von 5% (*Chem.-Ztg.* **36**, 526 [1912]). Die Gefahr beruht vor allem in einer Verbrennung durch die Sonnenstrahlen im Hochsommer und kann nur durch fleißiges Umwenden der Strähnen und Abkürzen des Auslegens abgewendet werden. Die viele Handarbeit verteuert aber die Rasenbleiche dermaßen, daß man immer wieder versucht hat, sie durch eine künstliche Ozonbleiche zu ersetzen.

So stellte die schlesische Bleicherei KEFERSTEIN-GREIFFENBERG in Verbindung mit der SIEMENS & HALSKE ELEKTRIZITÄTS-A.-G. seit 1890 Versuche an, indem sie ozonisierte Luft in Kammern leitete, in denen Leinengarn aufgehängt war (*D.R.P.* 77117 und 78839). Ein Tag Ozonbleiche sollte 3 Tagen Rasenbleiche im Sommer und 14 Tagen Rasenbleiche im Winter gleichwertig sein (s. auch FELTEN & GUILLAUME-LAHMEYER-WERKE bzw. *AEG, D. R. P.* 228985). HEERMANN (*Leipz. Monatschr. Textilind.* **1923**, 33) empfiehlt Ozonbleiche für das Wäschereigewerbe.

Leinengarn. Die Garne werden unterbunden und gleichmäßig in den Kochkessel eingelegt. Man kocht $6-10^h$ mit 6–10% calcinierter Soda, meist ohne Druck. Darnach wird gut gewässert und auf der Garnquetsche abgepreßt (Abb. 230). Für das nun folgende Chloren benutzt man die Einrichtung der Rollerei (Abb. 231).

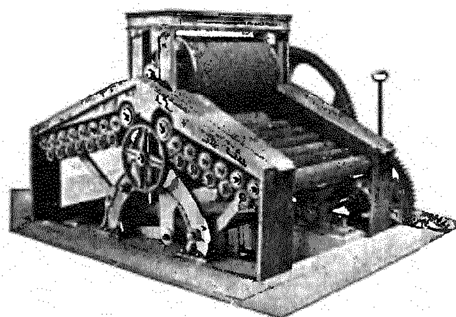


Abb. 230. Garnquetsche der ZITTAUER MASCHINENFABRIK A.-G.

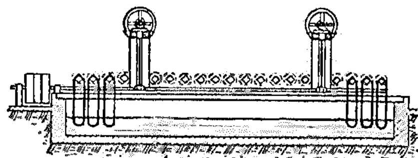


Abb. 231. Rollereianlage.

Da die Garne beim Einlegen in die Chlorlösung fleckig würden, hängt man sie auf 4kantige, auf einem gemeinsamen Gestell ruhende Haspel, die die nur $^1/_4-^1/_3$ eintauchenden Stränge in beständiger Umdrehung erhalten. Zugleich wirkt die Kohlensäure der Luft befördernd auf die Bleichung ein. Nach einer Stunde wird der ganze Rahmen herausgehoben und auf einen zweiten Behälter mittels Laufkatze gefahren, wo gespült wird. Schließlich wird gesäuert und gewaschen. Man hat dann einen „Rundgang" und ein „Viertelweiß". Mit 2 Rundgängen erzielt man ein „Halbweiß". Beim zweiten Rundgang nimmt man für das Beuchen weniger Alkali und kann auch das schon wesentlich reinere Garn beim Chloren einlegen. Ein „Vierviertelweiß" erfordert 4 Rundgänge mit stetig abnehmender Beuch- und Chlorlaugenstärke, aber mit Einschaltung der Rasenbleiche jeweils nach dem Auskochen. Die abgequetschten Garne werden „gestoßen", d. h. am Pfahl ruckweise ausgeschlagen, um die einzelnen Fäden wieder zu ordnen, und auf dem „Plan" in Ringform oder als Strang mit zwei eingelegten Stöcken ausgebreitet. Zwecks gleichmäßiger Einwirkung des Sonnenlichtes wird mehrmals gewendet. Nach dem letzten Chloren soll stets, z. B. mit Bisulfit, entchlort werden, um etwaiges Chloreiweiß zu zerstören. Dann wird gebläut, für weichen Griff zugleich schwach geseift, für einen glatten Faden gestärkt und schließlich getrocknet. Vgl. H. SCHNEIDER, Die technologische Veränderung der Leinengarne durch den Bleichvorgang (*Leipz. Monatschr. Textilind.* **1909**, 17).

Leinengewebe. Das Bleichen von Leinwand erfolgt nach denselben Grundsätzen wie dasjenige von Leinengarn. Nur sind hier noch mehr Rücksichten auf die Natur des Rohstoffes und die an das Weiß gestellten Anforderungen zu nehmen. Schweres, dichtes Gewebe braucht längere Zeit als leichter Batist; eine Bleichdauer von zwei Monaten ist in Anbetracht der langen Kette von Behandlungen nichts Ungewöhnliches. Wegen der Alkaliempfindlichkeit des Flachses findet man noch viel die alte Kalkbeuche. Die Ware wird in einer angewärmten Kalkmilch, etwa 5% gelöschten Kalk enthaltend, getränkt, in den Kessel eingelegt und mit etwa 3% weiteren Kalks $5-6^h$ bei $^1/_2$ *Atm.* Überdruck und Luftabschluß gekocht.

Eine besondere Eigentümlichkeit ist das „Hobeln" der Leinengewebe nach dem Beuchen, Chloren und Absäuern mit 1–2% Schmierseife. Dieses soll die anhaftenden Holzteilchen, die

„Schäbe", durch Reiben und Kneten lockern und entfernen. Zu diesem Zwecke werden die mit der Seifenlösung getränkten Leinenstränge nach den in einem starken Holzgestell befindlichen, durch Pleuelstangen bewegten Hobeltischen geführt und dort zwischen den wellenförmig gerippten Brettern stark gerieben. Das Hobeln entspricht etwa der Bearbeitung der Wäsche auf dem Waschbrett und kann ebenso wie diese zu Schädigungen führen; deshalb wird es in neuerer Zeit meist unterlassen.

Auch Waschhämmer und die Hammerwalken findet man jetzt immer seltener und benutzt statt ihrer die Strangwaschmaschinen der Baumwollstrangbleiche.

Viele Vorschläge sind zur Abänderung und Abkürzung des geschilderten altbewährten Bleichverfahrens gemacht worden, ohne daß sich einer derselben durchzusetzen vermocht hätte.

Literatur: Außer den im Texte sowie unter Baumwolle bereits erwähnten Werken: J. S. HALLE, Die Leinenmanufaktur. Berlin 1788. – V. KAPFF, Über Wolle, Baumwolle, Leinen. Leipzig 1910. – I. A. KEURENAER, Die Flachsbereitung in Holland. Berlin 1872. – A. KODOLANYI, Die Kultur und Zubereitung des Flachses. Wien 1872. – MAHLER, Anzucht und Aufbereitung heimischer Textilfasern. *Ztschr. f. ges. Textilind.* **1916**, 352. – MASSOT, Mikroskopie der Textilmaterialien. Berlin und Leipzig 1924. – V. REDEN, Über den Anbau der Leinpflanze. Hannover 1835. – E. RISTENPART, Chemische Technologie der Gespinstfasern. II. Teil, Die Gespinstfasern. Berlin 1928. – SCHNEIDER, Zur Technik der Flachsbereitung. *Ztschr. f. ges. Textilind.* **1916**, 280. – C. SONNTAG, Katechismus des Flachsbaues. Leipzig 1872. – SPENNRATH-RISTENPART, Materiallehre für die Textilindustrie. Berlin 1928. – F. TOBLER, Der Flachs als Faser- und Ölpflanze. Berlin 1928. *Ristenpart.*

Flammenschutzmittel haben den Zweck, das Entflammen leicht feuerfangender Substanzen, wie roher oder verarbeiteter Textilfasern, Papier, Pappe, Dachpappe, Stroh, Holz u. s. w., und dadurch die rasche Ausbreitung des Feuers zu verhindern. Sie können im allgemeinen das Verbrennen nur verzögern, nicht aber auf die Dauer aufhalten, umsoweniger, als bei manchen Materialien, wie Holz, Stroh u. s. w., die Imprägnierung meist nur oberflächlich ist. Neuerdings gibt es aber Präparate, die jedes Entflammen und sogar jedes Glimmen verhindern und nur eine vollkommene Verkohlung herbeiführen, die ein Fortschreiten des Brandes verhindert. Zweckmäßig imprägnierte Gewebe sollen nur verkohlen, ohne zu entflammen oder ins Glimmen zu geraten. Besonders leicht brennbar sind Baumwollgewebe, zumal durchbrochene oder großmaschige Stoffe, wie Fenstervorhänge, leichte Damenkleider, Theaterdekorationen, also Gegenstände, die der Luft vielseitigen Zutritt gestatten. Die tierische Faser neigt viel weniger zur Verbrennung als die pflanzliche. Ihre Gefährlichkeit wird oftmals durch die aufgetragenen Farben noch vermehrt; vielfach sind die Gewebe auch, wie die Stoffe an Kulissen und Soffitten der Theater, durch in der Nähe befindliche Gasflammen, welche große Hitze ausströmen, stark ausgetrocknet und ihrer Entzündungstemperatur nahe gebracht. Der Flammenschutz, den man durch Verwendung unbrennbarer Faserstoffe (Asbest) zur Herstellung von Geweben, Papieren u. s. w. erzielt, wird in diesem Artikel nur gelegentlich berührt werden.

Schon die Römer versuchten, Holz durch Eintauchen in eine Mischung von Essig und Ton feuerfest zu machen, ein für damalige Zeit kostspieliges Verfahren. 1683 empfahl N. SABATTINI, die zum Anstreichen von Theatern und Kulissen bestimmten Farben mit Ton und Gips zu mischen. WILD schlug 1735 zu gleichem Zweck ein Gemisch von Alaun, Borax und Schwefelsäure, FAGOT 1740 Alaun und Eisenvitriol vor. Seit 1800 ist die Wirkung des Ammoniaks als feuerdämpfendes Mittel bekannt. 1821 machte GAY LUSSAC auf behördliche Anregung Untersuchungen über Flammenschutzmittel und empfahl als bestes Ammonphosphat, während sein Mitarbeiter HEMPTINE Ammoniumborat vorschlug. Der Brand des Münchner Hof- und Nationaltheaters im Jahre 1823 gab die Veranlassung, systematische Versuche mit Flammenschutzmitteln vorzunehmen. Das neue Theater erhielt einen Anstrich mit Natriumsilicat und Kreide, der das Holz zwar nicht vollkommen feuerfest macht, aber doch sein Anbrennen sehr erschwert und viele Jahre standhält. Später fand man im Kupfersulfat, Ammoniumphosphat, Zinkchlorid u. s. w. sehr wirksame Holzschutzmittel.

Ein gutes, allgemeiner Anwendbarkeit fähiges Flammenschutzmittel für Gewebe soll unter allen Umständen das Entflammen längere Zeit verhindern; es darf nicht einmal ein Nachglimmen der Stellen, die außerhalb der Feuerzone liegen, gestatten. Es soll Weichheit und Geschmeidigkeit der Gewebe nicht – durch Säure- oder Alkaliwirkung – schädigen und sie nicht unansehnlich machen. Es soll die Farben, sei es durch chemische Einwirkung, sei es durch Eigenfärbung, nicht verändern. Es soll auch an feuchter Luft kein Wasser anziehen. Es soll

weiter geruchlos, leicht erhältlich und billig sein und in möglichst verdünnter Lösung seinen Zweck erfüllen. So sind z. B. wolframsaure und titansaure Salze recht gute Flammenschutzmittel, aber ihres hohen Preises wegen von zahlreichen Verwendungszwecken ausgeschlossen. Die Handhabung der Mittel soll möglichst einfach sein. Verfahren, welche unlösliche Niederschläge im Gewebe ablagern, können meist nicht an Ort und Stelle ausgeführt werden, sondern nur in Appreturanstalten, die mit den nötigen Einrichtungen versehen sind. Schließlich ist erwünscht, daß die Imprägnierung mit dem Flammenschutzmittel der Wäsche standhält. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß es ein derartiges ideales Flammenschutzmittel nicht gibt, wohl auch nicht geben kann. Man wird zufrieden sein, wenn es nur den allerwichtigsten Anforderungen Genüge tut.

Hier sei besonders hervorgehoben, daß die meisten Flammenschutzmittel auf Gewebe zerstörend einwirken, besonders wenn dieses in warmen Räumen oder in der Nähe von Wärmequellen hängt. Beispielsweise ist das in Frankreich offiziell von der Regierung empfohlene Gemisch von Borax und Borsäure auffallenderweise ein direktes Zerstörungsmittel für Baumwollgewebe. Das vielverwendete Ammoniumsulfat erhöht die Einreißbarkeit der mit ihm inprägnierten Gewebe nach mehrmonatiger Einwirkung außerordentlich, was wohl auf gebildete Schwefelsäure zurückzuführen sein dürfte.

An holzschützende Mittel werden bei weitem nicht so hohe Anforderungen gestellt. Dünne Holzblätter müssen von dem Mittel völlig durchdrungen sein, stärkere Stücke mehr oder minder tief, je nach dem Verwendungszweck. Während es bei Grubenholz, Dachstühlen u. s. w. gleichgültig ist, ob die Oberfläche des Holzes unansehnlich wird, muß Holz, das zu Gebrauchsgegenständen verarbeitet werden soll, sein äußeres Ansehen beibehalten. Es darf nicht die Farbe verändern, nicht fleckig werden und muß Firnis und Farben gut annehmen.

Viele empfohlene Mittel sind hygroskopisch. Sie führen dann ein Rosten der Nägel und Schrauben des imprägnierten Holzes herbei, sind also für Verwendung in Bauten unter Umständen recht gefährlich.

Am besten eignen sich neutral reagierende oder solche Salze, deren die alkalische oder saure Reaktion bedingender Anteil flüchtig ist, zu Flammenschutzmitteln. Die Verbindungen müssen im allgemeinen chemisch rein sein, weil die Verunreinigungen, welche technischen Produkten anhaften, häufig die Faser oder Farbe (Eisensalze!) angreifen oder Hygroskopizität verursachen.

Die Wirkung der Flammenschutzmittel beruht einesteils darauf, daß sie flammenerstickende Gase, wie Ammoniak, Kohlendioxyd, schweflige Säure bilden, die sich mit den aus den imprägnierten Stoffen entwickelten Gasen mischen und ihnen die Entzündbarkeit nehmen, andernteils darauf, daß sie einen leicht schmelzbaren, glasigen Überzug auf den Gegenständen bilden, der höchstens noch ein Fortglimmen gestattet, das aber, wie gesagt, bei einem guten Präparat nicht vorkommen darf. Verbindungen, welche schon bei mäßiger Temperatur schmelzen und bei hoher nicht flüchtig sind, verdienen stets den Vorzug, so besonders borsaure, phosphorsaure, wolframsaure, kieselsaure Alkalien, ferner Ammoniumsalze, die beim Erhitzen Ammoniak abgeben. Meist verwendet man Gemische von Substanzen, deren Zusammensetzung je nach dem zu behandelnden Material schwankt. Sie werden in Lösung zum Imprägnieren oder als Anstrich benutzt.

Als Flammenschutzmittel hat man eine Legion anorganischer Verbindungen empfohlen. Fortwährend werden noch neue Stoffe und Mischungen unter Patentschutz gestellt, ein Beweis, daß man ein ideales Mittel noch nicht gefunden hat.

Aus der Fülle der vorgeschlagenen Verbindungen seien diejenigen angeführt, welche in praktisch erprobten Mischungen Verwendung gefunden haben:

Alaun. Hindert das Brennen mit Flamme, trotzdem er in der Wärme keine glasartige Schmelze, sondern eine erdige Masse bildet. Man verwendet ihn zum Imprägnieren von weißen Stoffen (Vorhängen u. s. w.), indem man ihn dem Waschwasser oder ev. der Stärke zusetzt. Er schädigt durch seine saure Reaktion manche Farben und greift viele Gewebe beim Erwärmen (Bügeln) an.

Aluminiumacetat bildet auf imprägniertem Gewebe unter Abspaltung von Essigsäure basische Salze, welche Flammenschutz verleihen.

Aluminiumhydroxyd, Tonerde. Man bildet sie auf dem Gewebe, indem man es mit Aluminiumsalzen tränkt und mit Soda nachbehandelt. Wendet man fertiges Hydroxyd an, dann darf dieses nicht aus saurer Lösung gefällt sein, weil es dann ungleichmäßig trocknet und sich hierbei klumpig zusammenballt. Man muß das aus Natriumaluminat mit Kohlendioxyd gefällte Produkt verwenden. Dieses ist ein äußerst feines, gleichmäßiges Pulver. Es wirkt rein mechanisch als die Faser einhüllende und die Wärme schlecht leitende Mineralsubstanz. Es ist wasserbeständig.

Aluminiumsulfat wird gleich Alaun gebraucht.

Ammoniakalaun, Bestandteil feuerfester Stärken, gibt aber in der Hitze freie Schwefelsäure ab, die das Gewebe (beim Bügeln) schädigen kann.

Ammoniumborat. Dieses geht in der Hitze zunächst in die leicht schmelzbare Tetraborsäure über, indem sich das flammenerstickende Ammoniak bildet. Die Viscosität der Lösung kann durch überschüssiges Ammoniak herabgesetzt werden. Dadurch wird gleichzeitig das Eindringen in Holz wesentlich erleichtert, weil das Ammoniak dessen Poren öffnet. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pottasche bildet sich Kaliumborat, das, relativ leicht schmelzbar, die Gegenstände schützend inkrustiert.

Ammoniumbromid. Eines der wirksamsten Mittel für Arbeiterkleidung, die mit Kaliumchlorat bestäubt ist (*Chemische Ind.* **43**, 49 [1920]). Siehe auch unten die *D. R. P.* 355 107, 390 840. Ausführliches s. S. 391.

Ammoniumcarbonat kommt nur gemeinsam mit anderen Salzen zur Verwendung, da es infolge seiner hohen Dampfspannung bei alleiniger Anwendung schon unter normaler Temperaturverhältnissen sublimieren würde. Es verflüchtigt sich in der Wärme rasch, den Sauerstoff aus dem gefährdeten Bereich verdrängend.

Ammoniumchlorid. Es ist ein sehr viel gebrauchtes Feuerschutzmittel, ein Hauptbestandteil zahlreicher auf dem Markte befindlicher Feuerschutzpräparate. Es wird vielfach mit Borsäure und Borax gemischt, ferner mit Ammoniumphosphat, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid. An sich ist seine Wirkung recht gut. Sie wird aber dadurch illusorisch gemacht, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur, insbesondere wenn es auf großen Flächen, wie Geweben, Kulissen u. s. w., verteilt und somit der Einwirkung der Luft preisgegeben ist, verdunstet. So wird die Unbrennbarkeit des Gewebes u. s. w. von Monat zu Monat geringer und ist nach etwa 1 Jahr völlig aufgehoben.

Ammonium-Magnesiumphosphat. Das Salz entwickelt in der Hitze Ammoniak, indem es in Magnesiumphosphat übergeht. Es wird direkt mit anderen Verbindungen zusammen angewendet, bildet sich aber auch stets, wenn ein Magnesiumsalz (-sulfat) mit Ammonium- oder Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak zusammenkommt, Bedingungen, die öfter in Imprägnierungsflüssigkeiten gegeben sind. Basisches Ammonium-Magnesiumphosphat wird Anstrichfarben beigemengt.

Ammoniumphosphat, meist mit Salmiak gemischt verwendet, gibt in der Hitze Ammoniak ab und geht nacheinander in Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure über, die einen schützenden Überzug auf dem behandelten Material bildet. Für Gewebe dem Ammonsulfat (s. u.) vorzuziehen. Hat leider den Fehler, auf dem Gewebe auszukrystallisieren. Auf der Oberfläche entstehen dann weiße Überzüge und Flecke. Die Krystalle haften nur ganz lose an den einzelnen Fasern des Gewebes und stäuben bei Luftzug und Bewegung ab. Sehr bald läßt die an sich ausgezeichnete Schutzwirkung nach. Bei häufigem Gebrauch ist sie schon nach kurzer Zeit völlig geschwunden. Außerdem hat das Ammonphosphat infolge einer freien Säuregruppe den Nachteil, das Gewebe allmählich zu zerstören.

Ammoniumsulfat, häufiger Bestandteil von Flammenschutzmitteln, dient für sich allein zum Imprägnieren dünner Baumwoll- und Leinengewebe, Spitzen u. s. w. Gewebe, die heiß gebügelt werden sollen, dürfen nicht mit dem Salz behandelt werden, weil es in der Wärme Schwefelsäure abgibt, die namentlich die vegetabilische Faser stark angreift und auch viele Farbstoffe verändert.

Asbest, feuersicherer Bestandteil von Anstrichmassen, schlechter Wärmeleiter, beständig gegen atmosphärische und viele chemische Einflüsse.

Bariumsulfat (Blanc fixe), zu Anstrichmassen.

Bleisulfat. Eine heiß hergestellte und angewendete Lösung in Ammoniumtartratlösung wird zum Imprägnieren empfohlen.

Borax, außerordentlich oft vorkommender und praktisch bewährter Bestandteil von Flammenschutzmitteln, der in der Hitze das Gewebe mit einer schützenden Decke überzieht, fast nie fehlender Bestandteil feuersicherer Stärken.

Borsäure, häufig neben Borax und Ammoniumsalzen mit gutem Erfolg verwendet.

Calciumacetat, mit Calciumchlorid u. a. zur Imprägnierung von Geweben.

Calciumcarbonat, Kreide, für Anstrichmassen.

Calciumchlorid, zur Holzimprägnierung verwendet. Nicht wasserbeständig.

Calciumsulfat, Gips, als schlechter Wärmeleiter Bestandteil von Anstrichmassen, mit Ammoniumsulfat zusammen für viele Gewebe, Packleinwand, Holz, Stricke u. v. a.

Ferrosulfat, Eisenvitriol, mit Kupfersalzen zusammen für Holzimprägnierung.

Kaliumcarbonat; mit Ammoniumborat zusammen verwendet, überzieht es in der Hitze die Stoffe mit einer glasigen Schutzdecke von Kaliumborat.

Kaliumsulfat zur Holzimprägnierung.

Kupfersulfat mit Zinksulfat, Alaun u. s. w. zur Holzimprägnierung, desgleichen mit Eisenvitriol zusammen.

Magnesiumchlorid mit Calciumchlorid und Salmiak zusammen zur Holzimprägnierung.

Magnesiumsulfat, Bestandteil von Flammenschutzstärke und Imprägnierungsflüssigkeit für Gewebe, besonders mit Borax zusammen. Die Magnesiumsulfat-Borax-Lösung bleibt eine Zeitlang klar und scheidet erst auf der Faser Magnesiumborat ab. Auch als Ammonium-Magnesiumsulfat gebraucht.

Natriumcarbonat, Soda. Natriumchlorid, Kochsalz.

Natriummolybdat (CHEM. FABR. ALTHERZBERG, A. NIESKE, *D. R. P.* 114 024).

Natriumsilicat, Wasserglas. Die Lösung dringt gut in die Poren des Gewebes ein, es mit einem glasigen, durchsichtigen Überzug versehend. Vielfach für Theaterdekorationen verwendet, besonders in Mischung mit unlöslichen Körpern (Schlämmkreide, Knochenasche, Gips, Ton, Zinkweiß, Glaspulver, gemahlenem Asbest u. s. w.).

Natriumstannat, Präpariersalz. Scheidet, mit Ammoniumsulfat zusammen einem Gewebe einverleibt, auf diesem Zinnoxyd ab, das die Ware dauernd flammensicher macht; auch mit Zinkacetat, Natriumwolframat, Titansäure zusammen.

Natriumsulfat, Glaubersalz.

Natriumthiosulfat, unterschwefligsaures Natrium, nach GINTL sehr wirksamer Bestandteil feuersicherer Stärken, für Farben unschädlich und billig. Die Wirkung beruht auf Abgabe von schwefliger Säure, wird aber von ROBSON bestritten, nach dem das Salz die Verbrennung von Papier direkt fördert.

Natriumvanadat. Schützt besser als Alaun und Borax, greift die Faser nicht an und schädigt die Farben nicht.

Natriumwolframat, bei Rotglut schmelzend, sehr geeignet; wird für sich allein oder mit Natriumphosphat zusammen verwendet, besonders für leichte Kleiderstoffe, die es geschmeidig macht, ohne die Farben anzugreifen. Schädigt am wenigsten von allen Flammenschutzmitteln die Haltbarkeit von Geweben (s. u.). Bestandteil von Stärkeappretur. Leider sehr teuer.

Nickelsulfat. Nickelvitriol, für Holzimprägnierung.

Oxalsäure, mit Aluminiumsulfat zusammen für Holzimprägnierung empfohlen.

Selen und Selenverbindungen (Selensäure, selenige Säure, Selenite, Selenoxychlorid) werden von E. C. CROOKER (*Ind. engin. Chem.* 17, 163 [1915]) empfohlen.

Titannatriumsulfat für Gewebe, besonders mit Natriumstannat zusammen.

Titansäure entsteht auf der Faser, wenn man sie mit einem Titanat und Wasserglas behandelt, schützt die Gewebe noch besser als Natriumwolframat, mit dem es wie auch mit Natriumstannat zusammen gebraucht wird. Sehr teuer. Siehe *D. R. P.* 151 641.

Zinkacetat mit Natriumstannat zusammen für Stoffe. Zinkcarbonat für Anstriche. Zinkchlorid wegen seines großen Durchdringungsvermögens zur Holzimprägnierung sehr geeignet. Zinkoxyd Bestandteil von Anstrichfarben. Zinksulfat, Zinkvitriol, zur Holzimprägnierung.

Im folgenden sei die flammensichernde Behandlung der wichtigsten in praxi verwendeten Materialien besprochen. Zahlreiche Imprägnierungsversuche eignen sich naturgemäß für die Behandlung verschiedenster Stoffe, Gewebe, Holz, Papier u. s. w.

Ballonstoffe. Es sei erwähnt, daß die üblichen Flammenschutzmittel hier von untergeordneter Bedeutung sind, weil der Kautschuk doch stets Feuer fängt, wenn er so hoch erhitzt wird, daß er genügend Gas entwickelt (*G. Barr*, India Rubber Journ. **59**, 987 [1920]; *Chem. Ztrlbl.* **1920**, IV, 139).

Celluloid s. Bd. **I**, 138.

Gewebe. Bei der Wahl des Flammenschutzmittels ist zu erwägen, ob das Gewebe nur im geschlossenen Raum oder auch im Freien zur Verwendung kommen soll. Im letzteren Fall muß das Imprägnierungsmittel der Feuchtigkeit und dem Regen widerstehen, also unlöslich sein. Die Konzentration der Lösungen muß der Beschaffenheit des Gewebes angepaßt sein. Dünne, leichte Stoffe werden im allgemeinen mit verdünnten, dicke, schwere Stoffe mit *konz.* Lösungen getränkt. Die Behandlung wird zweckmäßig vor dem Appretieren vorgenommen, wobei Klebmittel (Leim, Gelatine, Stärke, Dextrin) zur Befestigung des Flammenschutzmittels auf der Faser dienen. In vielen Fällen wird dieses auch der meist aus Stärke bestehenden Appreturmasse zugesetzt. Die Imprägnierung kann bei passender Wahl der Substanzen gleichzeitig das Gewebe wasserdicht machen. Türkischrot gefärbte Stoffe werden wegen ihres Fettgehaltes nur schwer benetzt, können aber auch nicht mit Seife oder Alkalien entfettet werden, ohne an Farbenschönheit einzubüßen. Auch Jute benetzt sich schwer und muß deshalb längere Zeit in der Imprägnierungs-

flüssigkeit verbleiben. Daß man Gewebe, welche stärkere Erwärmung (Bügeln) vertragen müssen, nicht mit Stoffen imprägnieren darf, die Mineralsäure bei ihrer Zersetzung abspalten (Ammoniumsulfat und -phosphat, Ammoniakalaun), wurde schon erwähnt.

Die meisten Imprägnierungsmittel sind wasserlöslich und gehen deshalb bei der Wäsche ab. Die Tränkung muß dann bei jeder Wäsche wiederholt werden, ein Übelstand, den man wohl oder übel in Kauf nehmen muß. Besteht das Schutzmittel aus einem in der Faser abgelagerten unlöslichen Stoff (Zinnoxyd, s. u.), so hält das Gewebe zwar vielfacher Wäsche stand, kann aber unter Umständen in seiner Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung erheblich geschädigt werden, so daß derartige Mittel für viele Waren nicht geeignet sind. Abstäubende Flammenschutzmittel kann man nötigenfalls durch einen Überzug aus Acetylcelluloselack fixieren (*E. P.* 7418, [1013]).

R. E. SIBLEY (*Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 676 [1921]) untersuchte, wieweit flammenfestmachende Mittel (Natriumwolframat, Aluminiumverbindungen + Magnesiumsulfat, Borax + Salmiak u. s. w.) die Festigkeit von Baumwollgeweben herabsetzen. Am wenigsten wurde die Faser von Natriumwolframat geschädigt, von dem eine 3,5%ige Lösung genügend schützte.

Die ZENTRALSTELLE FÜR WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN gab in *Chemische Ind.* **43**, 49 [1920] einen Bericht über Versuche mit Flammenschutzmitteln für Arbeiterkleidung, speziell solche, die dem Staube von Kaliumchlorat ausgesetzt ist, nachdem die Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie ein diesen Zweck betreffendes Preisausschreiben erlassen hatte (*Chemische Ind.* **41**, 61 [1918]). Die Bedingungen des Preisausschreibens waren sehr schwer. Es wurden über 100 Vorschläge geprüft. Die Zentralstelle kam zu dem Resultat, daß kein einziges Mittel den Bedingungen genügte, ja daß irgend welche Fortschritte gegenüber den schon bekannten Erfahrungen nicht vorlägen. Die sonst bewährten Salze, wie Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Magnesiumchlorid u. s. w. versagten in diesem speziellen Falle völlig. Relativ günstig wirkten Wasserglaslösung, Mischungen von Boraten, Borsäure und Ammonsalzen, Alaun, Aluminiumhydroxyd + Ammonsulfat, Magnesiumhydroxyd + Magnesiumchlorid + Ammonsulfat, Magnesiumchlorid + Magnesiumsilicat, Kieselsäure + Ammonsulfat. Als eines der besten Mittel wird Ammoniumbromid gerühmt. Seine Verwendung ist durch das *D. R. P.* 355 107 [1918] (EICHENGRÜN) geschützt.

Diese Verbindung spielt eine besonders wichtige Rolle zum Flammensichermachen von Geweben. Ammoniumbromid wirkt nicht nur an sich flammenwidrig, sondern erzeugt auch in der Hitze flammenerstickende Gase. Es ist ein wesentlicher Bestandteil des Cellon-Feuerschutzes (CELLONWERKE, Charlottenburg). Die Anwendung dieses Präparates ist äußerst vielseitig. Man imprägniert mit ihm Vorhänge, Teppiche, Matten, Möbelstoffe, Dekorationen, Kleider, Arbeiteranzüge, Säcke, Plüsch, Schleierstoffe, Tüll, Gaze, Fahnen, Papiergegenstände (Papierblumen, Lampions, Girlanden, Tapeten, Kartonagen, Pappe), Holzgegenstände, (Dächer, Wände, Fußböden, Treppen, Kisten, Späne, Holzwolle), Stroh, Torf u. s. w. Das Nachglimmen der imprägnierten Gewebe u. s. w. verhindert man durch Zusatz anderer Ammonsalze (Ammonborat-, phosphat-, -sulfit), die Versteifung der Gewebe durch Zusätze von Magnesiumchlorid, Glycerin, Milchsäure, milchsauren Salzen u. s. w. (EICHENGRÜN, *D. R. P.* 390 840), die schwach hygroskopisch wirken. Namentlich Doppelschichten, z. B. von Leinen und Gummi oder Acetylcellulose, die in ihrer Vereinigung eine gesteigerte Entflammbarkeit besitzen (Überzüge von Flugzeugtragflächen), werden gut geschützt. Das Präparat wurde zum Schutze des Dachstuhles des Neuen Opernhauses in Berlin sowie in zahlreichen Theatern, Fabriken, öffentlichen Gebäuden und insbesondere Ausstellungshallen zum Schutze aller irgendwie entflammbaren Baubestandteile und Requisiten verwendet (A. EICHENGRÜN,

Umschau **27**, 69 [1923]; *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 214 [1929]; A. BUSS, *Farbe und Lack* **1923**, 82; s. auch daselbst **1924**, 228; R. A. KÖLLIKER, *Papierfabrikant* **23**, Sonderheft 162 [1925]; NELKEN, Technische Rundschau, Wochenschrift des Berliner Tageblatts **31**, Nr. 35 [1925]; O. PRACK, Der Brandschutz **46**, Nr. 11 [1926]).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man auch Triphenylphosphat empfiehlt, um die Entflammbarkeit von Lacken, die Celluloseacetat enthalten, herabzusetzen (G. DREIFUS, *F. P.* 521 476 [1919]). Ein solcher Lack hat beispielsweise die Zusammensetzung: 7—12% Celluloseacetat, 30—70% Methylacetat, 10—30% Alkohol, 10—30% Benzin, 2—6% Triacetin, 1—3% Triphenylphosphat. Zwar geben Lacke, die Triphenylphosphat enthalten, unverbrennbare Schichten. Doch brennen sie in Verbindung mit Geweben stark, so daß entgegen der allgemein herrschenden Ansicht eine Unbrennbarkeit mit derartigen Lacken nicht herbeigeführt werden kann (Privatmitteilung von DR. EICHENGRÜN).

Rezepte, welche das Entflammen von Geweben verhindern oder die Verbrennung verlangsamen sollen, sind in riesiger Menge vorhanden. In ermüdender Gleichförmigkeit werden Mischungen von Ammonsalzen, Borsäure und Borax vorgeschlagen. In vielen Rezepten kehrt das bewährte Natriumwolframat wieder, dann Natriumstannat, Natriumaluminat, das bei Einwirkung schwacher Säuren Aluminiumhydroxyd in der Faser ablagert, Alaun, Magnesium- und Zinksulfat, Bleisalze, die schon ihrer Giftigkeit wegen zu verwerfen sind, u. v. a.

Der Wert all dieser Substanzen für den beabsichtigten Zweck ist sehr verschieden. Ganz geringfügig ist die Wirkung von Borsäure und ihren Salzen, von Ammoncarbonat, Calciumchlorid, Natriumcarbonat, -chlorid, -sulfat, -thiosulfat, Zinkacetat u. v. a. Gut ist die Wirkung des viel gebrauchten Ammonsulfats, das aber in relativ kurzer Zeit nicht nur die Farbe der Gewebe, sondern auch die Faser zerstört, so daß das Gewebe morsch und brüchig wird. Denselben Fehler in verstärktem Maße haben Zinkchlorid, Alaun, Aluminiumsulfat und Magnesiumsulfat, die insbesondere beim Bügeln Säure abgeben, die das Gewebe zerstört. Sehr gute Schutzwirkung zeigen Ammonphosphat, Ammon-Magnesiumphosphat und Magnesiumchlorid. Sie greifen die Stoffe nicht an und schützen für kurze Zeit, sind also von Nutzen für Imprägnierung von Dekorationen in Festsälen, für Papiergirlanden, Lampions, Kulissen in Liebhabertheatern u. s. w. Dauerwirkung besitzen Natriumstannat und Natriumwolframat, die freilich relativ teuer sind und besondere Apparatur zur Imprägnierung erfordern.

Im folgenden sei eine kleine Auswahl gut empfohlener Mischungen gegeben (H. ROBSON, *Chem.-Ztg. Repert.* **34**, 363 [1910]; W. H. HUNT, ebenda **34**, 144 [1910]):

80 *kg* Aluminiumsulfat, 25 *kg* Salmiak, 30 *kg* Borsäure, 17,5 *kg* Borax, 20 *kg* Stärke, 1000 *l* Wasser.

50 *kg* Alaun, 50 *kg* Ammoniumsulfat, 1000 *l* Wasser (SIEBDRAHT; s. auch *F. P.* 456 509).

150 *kg* Borax, 110 *kg* Magnesiumsulfat, 1000 *l* Wasser (PATERA). Die Bestandteile getrennt lösen und nacheinander gebrauchen. Auf der Faser entsteht schwerlösliches Magnesiumborat.

25 *kg* Ammoniumsulfat, 30 *kg* Ammoniumcarbonat, 30 *kg* Borsäure, 20 *kg* Borax, 20 *kg* Stärke, 1000 *l* Wasser (MARTIN).

8 *kg* Ammoniumchlorid, 2,25 *kg* Natriumthiosulfat, 10 *kg* Ammoniumsulfat, 4,5 *kg* Borax, 75,25 *l* Wasser (VEND und HERARD).

20 *kg* Borax, 60 *kg* Alaun, 10 *kg* Natriumwolframat, 1000 *l* Wasser (ev. 10 *kg* Dextrin) (NICOLL).

20%ige Lösung von Natriumwolframat, der 4% Natriumphosphat zugemischt werden (VERSMANN und OPPENHEIMER).

10—20 Tl. Kaliumcarbonat und 4—8 Tl. Ammoniumborat in 100 Tl. Wasser (A. RODAKIEWICZ, *D. R. P.* 138 807).

Zweckmäßig soll es sein, die Ware mit einem löslichen Phosphat und dann mit verdünntem Ammoniak, das etwas Magnesiumchlorid enthält, zu behandeln (A. CHAPLETT).

Ein absolut sicheres Flammenschutzmittel für Gewebe (Baumwollgewebe, Musselin, Flanell, Gardinen u. s. w.) ist das Zinnoxyd (W. H. PERKIN, *Chem.-Ztg.* **36**, 1131 [1912]; derselbe und WHIPP BROS., *D. R. P.* 152 471 [1902]; E. BEUTEL, *Chem.-Ztg. Repert.* **37**, 101 [1913]). Es greift auch die

zartesten Farben nicht an und ist völlig beständig gegen heiße Seifenlösung. Gleichzeitig erhöht es die Zugfestigkeit des Stoffes um etwa 20%. Man muß ihn mit einer Natriumstannatlösung (1,225) tränken, abquetschen, auf Kupfertrommeln trocknen, dann durch Ammoniumsulfatlösung (1,075) ziehen, wieder abquetschen und trocknen. Derartig behandelte Gewebe sind unter der Marke Nonflam im Handel. Eine Nachbehandlung des Stoffes mit Zinkacetat oder ähnlichen Metallsalzen (PERKIN und WHIPP BROS. & TOD, LTD., Manchester, *D. R. P.* 150 465 [1902]) ist überflüssig. Das Verfahren dürfte aber ebenso wie die folgenden an dem hohen Zinnpreis scheitern. Nach dem *A. P.* 856 905 tränkt man Baumwoll- und Leinenwaren mit einer Lösung von Natriumstannat, trocknet sie und zieht sie dann durch ein Bad, das aus gleichen Teilen einer Lösung von Natriumwolframat (1,3) und einer solchen von Salmiak (1,05) und 1 Tl. Ammoniakwasser (0,882) besteht.

Nach dem *D. R. P.* 299 773 [1916] von W. HÄHER sprüht man die Natriumstannatlösung auf das Gewebe auf und behandelt es nach dem Trocknen mit kohlensäurehaltigem Wasser. Nach dem *D. R. P.* 320 177 von WHIPP BROS. & TOD, LTD., Manchester, zersetzt man das Natriumstannat auf dem Gewebe durch Behandlung mit kohlensäurehaltigem Wasserdampf.

Schließlich ist auch Titansäure zur Imprägnierung wertvoll, zumal nach einer Vorbehandlung mit Natriumstannatlösung (1,04 – 1,08). Man tränkt die Gewebe mit einer Lösung von 3 *kg* Titannatriumsulfat und 0,75 *kg* Ammoniumsulfat in 10 *l* Wasser und zieht sie dann durch Natriumsilicatlösung (1,1), um die Titansäure niederzuschlagen (W. WARR, *D. R. P.* 151 641 [1903]). Auf Polsterstoffe werden die Flüssigkeiten mit Bürsten aufgetragen.

Nach F. BRÜGGEMANN (*D. R. P.* 220 860 [1908]) erhält man einen wasserfesten, unentflammbaren Überzug auf Geweben durch Aufstreichen eines breiigen Gemisches von 10 Tl. Zinkoxyd, 10 Tl. Wasser und ev. Farbstoffen mit einer Lösung von 10 Tl. Casein, 10 Tl. Ammoniak, 10 Tl. Ammoniumbromid in 30 Tl. Wasser. Das so behandelte Gewebe kohlt nur, wenn man es zu entzünden versucht, entflammt aber nicht. Die Behandlung eignet sich besonders für Faserstoffüberzüge für elektrische Leitungsdrähte.

Zur Imprägnierung von Wollgarn wird eine Lösung von 200 *g* Zirkonsalz und 200 *g* Magnesiumsulfat in 1 *l* Wasser empfohlen. Das imprägnierte Material wird auf 60 – 70° erhitzt (O. HAUSER und A. HERZFELD).

Feuersichere rollbare Malerleinwand erhält man, wenn man sie mit einer Lösung von Magnesiumsulfat, Ätzbaryt, Wasserglas und Kieselfluorwasserstoffsäure imprägniert.

In den letzten Jahren dürften aber wohl hauptsächlich Ammoniumsulfat sowie Ammoniumphosphat in 10%iger Lösung zum Imprägnieren von Geweben angewendet werden.

Holz. Bei dem großen und dauernd steigenden Wert des Holzes ist seine Sicherung gegen Feuer von jeher ein Problem von größter Wichtigkeit gewesen, zumal unendlich mehr Holz durch Brände verloren geht als nachwächst. Die Kosten der Imprägnierung sind jedoch selbst bei Verwendung billigster Materialien immer noch so bedeutend, daß sie z. Z. noch nicht in wünschenswertem Umfang vorgenommen wird. Die vielen böswillig angelegten Dachstuhlbrände, die in den letzten Jahren in Berlin vorgekommen sind, sind ein Beweis, daß eine Imprägnierung nicht vorlag. Sie hätte sicher ausreichenden Schutz bis zum Eintreffen der Feuerwehr gegeben. Die Versicherungsgesellschaften sollten billigere Prämien verlangen, wenn Dachstuhl und Treppen der Häuser flammensicher getränkt sind. Es ist selbstverständlich, daß kein wenn auch noch so sorgfältig behandeltes Holz auf die Dauer der Hitzeentwicklung eines größeren Brandes widerstehen kann. Wohl aber kann man die Brennbarkeit des Holzes so weit herabsetzen, daß es nur sehr schwer Feuer fängt und dieses nur langsam fortleitet, die Ablöschung also wesentlich erleichtert ist. Zu unterscheiden ist wieder, ob das Holz unter Dach oder im Freien ist. Nur im letzteren Fall braucht es wasserbeständig zu sein. Daß die Chemikalien die Haltbarkeit des Holzes nicht beeinträchtigen dürfen, ist selbstverständlich. Natürlich wird ein nur äußerlicher Anstrich dem Holz geringere Flammenfestigkeit verleihen als die tief eindringende Imprägnierung. Der Wert eines Anstrichs ist schon deshalb sehr problematisch, weil er zumeist in der Hitze reißen und den brennbaren Grund bloßlegen muß. Die Imprägnierung wird entweder in offenen Gefäßen vorgenommen und muß dann immer mehr oder weniger unvollkommen bleiben, oder weit zweckmäßiger in geschlossenen Apparaten, in denen man sie durch Anwendung von Druck oder Vakuum unterstützen kann. Eine möglichst vollständige Durchtränkung, Vollimprägnierung, erfolgt in der Weise, daß man den Kessel, in dem sich das Holz befindet, weitestgehend evakuiert, um die Luft aus den Poren des Holzes herauszusaugen, dann die Flüssigkeit eintreten läßt und sie mittels Druckpumpen tief in das Holz hineintreibt (s. auch J. CHATEAU und J. MERKLEN, *D. R. P.* 238 347 [1908]).

Ammonsalze sind am geeignetsten zum Schutze des Holzes gegen Entflammung. Fast die Hälfte aller 500 auf Feuerschutz erteilten Patente gibt Ammonsalze an. In 140 Patenten für Holzimprägnierung werden 120mal Ammonsalze genannt, Ammonsulfat 44mal, Ammonphosphat 24mal, Ammonchlorid 17mal, Ammoncarbonat 10mal, Ammoniak selbst 10mal, Ammonborat 5mal, Ammon-Magnesiumsulfat 4mal, Ammon-Zinksulfat 3mal (F. MOLL, *Ztschr. angew. Chem.*, **29**, I, 339).

Zum Anstreichen von Brettern und Balken kann man die zur Gewebetränkung üblichen Salzlösungen, aber in konzentrierterer Form, etwa 20—30% ig, verwenden und den Anstrich 2—3mal wiederholen (P. SOCHTIN, *Dingler* **290**, 230 [1893]). Vielfach empfohlen wird folgendes Verfahren (*Farbe und Lack*, **1923**, 123).

Man löst 100 Tl. Alaun in 80 Tl. siedendem Wasser und versetzt nach dem Abkühlen mit 25 Tl. *konz.* Schwefelsäure. Mit der Lösung wird das Holz 2mal bestrichen. Darüber kommt eine Deckmasse, die man durch gutes Verrühren von 10 *l* frischem Weichkäse, 10 *l* Mehlkalk, 10 *l* Sand und der nötigen Menge Wasser erhält. Es ist wohl anzunehmen, daß dieses Verfahren nichts taugt, da die Holzfaser mit der Zeit ganz brüchig wird.

Eine große Rolle unter den feuerfesten Anstrichmitteln aber spielt die Wasserglaslösung, welche mit den mannigfaltigsten Zusätzen angewendet wird. Wegen ihres kolloidalen Charakters vermag sie leider nicht tief in die Poren einzudringen, umsoweniger, als die Zusätze in der Regel unlöslich sind. Bei der Wahl der letzteren ist ferner zu beachten, daß sie nach kurzer Zeit das Wasserglas durch chemische Umsetzung zum Gerinnen bringen können; in diesem Fall dürfen die Anstrichmittel erst kurz vor dem Verbrauch zusammengerührt werden oder müssen genügend Wasserglas enthalten, um trotz dieser Umsetzung streichfähig zu bleiben. In allen Fällen wird durch die Wasserglasanstriche nur ein mineralisierter Überzug geschaffen, der die Entflammung des Holzes zwar erschwert, aber bei längerer Einwirkung der Hitze infolge der unter dieser Oberfläche einsetzenden Dampf- und Gasentwicklung abgesprengt wird. Ein weiterer Nachteil dieser Anstriche ist, daß sie für sich nicht wetterfest sind. Bei der Wahl der Farben muß darauf geachtet werden, daß sie alkalibeständig sind, wenn Wasserglas zur Verwendung kommen soll. Brauchbar sind Ultramarinblau, Bariumchromat, Uranoxyd, Ruß, Knochenschwarz, Graphit, Chromoxyd, grünes Ultramarin, Kobaltgrün, rote Eisenfarben, Terra di Siena, Manganoxyde, Kreide, Schwerspat. Erst muß stets ein reiner Wasserglasanstrich vorgenommen werden, dann Wasserglasanstrich mit Farbzusatz, dann wieder Anstrich ohne Farbe u.s.w., zum Schluß wieder reiner Wasserglasanstrich. Nachstehend sei eine Reihe empfohlener Rezepte teils mit, teils ohne Wasserglas angeführt.

Man löst z. B. Natriumsilicat in der gleichen Menge 5%iger Natronlauge, gibt die doppelte Menge Schlämmkreide (oder Ocker) und 3% Carbolineum hinzu und streicht mit der Mischung an. Die Durchdringungskraft der Natriumsilicatlösung wird wesentlich erhöht (J. LYBRAND FERRELL, *D. R. P.* 162 043), wenn man sie (45—50° *Bé*) mit so viel Kochsalzlösung (24° *Bé*) versetzt, daß Gerinnung eintritt, und die Gallerte durch Zusatz von Natronlauge (26° *Bé*) wieder in Lösung bringt. Auch eine Zumischung von Molken ist empfehlenswert. Man braucht auf 4 Tl. Wasserglaslösung etwa 1 Tl. Kochsalzlösung und 1 Tl. Natronlauge. Die erhaltene Flüssigkeit zeigt etwa 30° *Bé* und kann für viele Zwecke auf 20° *Bé* verdünnt werden. Sie wird auch bei wiederholter Anwendung gut vom Holz aufgenommen, mindert dessen Zugfestigkeit nicht, erhöht sogar die Druckfestigkeit und hindert das Lackieren nicht. In *Farbe und Lack* **1923**, 123, wird empfohlen, zum ersten Anstrich ein Gemisch von 250 *g* Kaliwasserglas und 200 *g* Natronwasserglas nach genügender Verdünnung zu verwenden. Der Anstrich wird nach jedesmaligem Trocknen 3mal wiederholt. Hierbei erhält das Holz, indem es sich gelblich färbt, ein durchsichtiges, fast glasartiges Aussehen. Dann folgt ein Anstrich mit Ammoniakwasser, dann mit Aluminiumchloridlösung, die ev. mit der Farbe versetzt ist, und schließlich ein Anstrich mit sehr dünner Sodalösung (20:1000). Ein anderer, gut bewährter Anstrich enthält basisches Ammonium-Magnesiumphosphat (H. FERRISSE und CH. COFFIGNIER, *D. R. P.* 247 372), das aus 40 *kg* Ammoniumphosphat, 60 *l* Ammoniak (22° *Bé*) und 90 *kg* Magnesiumsulfat dargestellt wird. 75 *kg* des Salzes, 75 *kg* Asbest, 100 *kg* Bleiweiß oder eine andere Anstrichfarbe werden mit 100 *kg* leinölsaurem Blei, gelöst in 250 *kg* Terpentin, gemischt u. s. w. (*Seifensieder-Ztg.* **1911**, 682).

Andere Rezepte sind: 25 Tl. Schwerspat, 1 Tl. Zinkoxyd, 25 Tl. Wasserglas, 20 Tl. Wasser, 2—3mal ziemlich dick anstreichen.

60—65 (40—50) Tl. geschmolzener Steinkohlenteer, 8—4 (2—8) Tl. Alaun, 20—5 (38—30) Tl. Borsäure, 16—6 (20—12) Tl. Borax, 5—8 Tl. Asbest.

15 Tl. Asbest, 10 Tl. Ton, 5 Tl. Borax, 5 Tl. Wasserglas, 15 Tl. Wasser.

50 Tl. Zinksilicat (aus Zinkchlorid und Wasserglas), 5 Tl. Zinkoxyd, 20 Tl. Ammoniumsulfat, 15 Tl. Salmiak, 10 Tl. Erdfarbe (Zinkoxyd u. s. w.). Objekte mit Wasserglaslösung bestreichen, mit dem Gemisch einpulvern, nach einiger Zeit nochmals mit Wasserglaslösung behandeln.

15 Tl. Borax, 15 Tl. Magnesiumsulfat, 60 Tl. Wasser.
100 Tl. Gips, 50 Tl. Ammoniumsulfat, 150 Tl. Wasser.
10 Tl. Ammoniumsulfat, 7 Tl. Borax, 0,25 Tl. Zinkchlorid, 0,5 Tl. Leim, 70 Tl. Wasser.

Schließlich eignet sich auch ein Anstrich mit Chromleim, dem man durch Belichtung seine Wasserlöslichkeit nimmt, für viele Zwecke.

Zum Imprägnieren von Holz hat sich besonders gut eine 100 Tl. Wasser, 20 Tl. Ammoniumsulfat und 5 Tl. Borsäure sowie überschüssiges Ammoniak, das die Dichte herabsetzt und die Penetrationskraft erhöht, enthaltende Lösung (Gautschin) erwiesen. Sie wird dem entlüfteten Holz bei etwa 50° unter Druck zugeführt und schädigt es nicht. Das Holz fängt nach der Behandlung weder Feuer, noch kann es dieses weiter verbreiten. Es verkohlt in der Hitze langsam bis zu etwa 1 *cm* Tiefe und verhält sich dann ganz wie ein unverbrennbarer Körper (C. BEAULIEU-MARCONNAY, *D.R.P.* 152006). Weiter verwendet man eine Lösung von 10 *kg* Ammoniumphosphat und 1 *kg* Borsäure in 100 *l* Wasser (B. LEWES, *Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 2094), von 70 *kg* Ammoniumsulfat, 50 *kg* Borax, 1 *kg* Leim in 880 *l* Wasser, von 10 *kg* Pottasche und 4 *kg* Ammoniumborat in 100 *l* Wasser (*D. R. P.* 138 807) und die oben zum Anstreichen empfohlene Natriumsilicatlösung. Holz für Kriegsschiffe wird nacheinander mit Wasserglas- und Chlorammoniumlösung getränkt (C. J. HEXAMER, Jahresber. f. chem. Technol. **1899**, 1177, s. auch *F. P.* 455 556). Viel verwendet werden auch magnesium- und zinkhaltige Lösungen. So läßt man Holz einen Tag in Wasserglaslösung liegen, trocknet es und bringt es dann in eine Lösung von je 10 Tl. Salmiak, Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, oder man tränkt es mit einer 15%igen Lösung eines Gemisches von 4 Tl. Ammoniumphosphat, 5 Tl. Ammoniumsulfat und 2–3 Tl. eines löslichen Zinksalzes (*D. R. P.* 109 324) oder mit einer Lösung von 2 Tl. Zinkchlorid, 80 Tl. Salmiak, 57 Tl. Borax, 5 Tl. Leim in 700 Tl. Wasser (Tischler Ztg. **1910**, 163). Die letztgenannte Flüssigkeit wird vom Technologischen Gewerbemuseum in Wien empfohlen. Weiter braucht man eine Lösung von 30 Tl. Alaun, 10 Tl. Zinkvitriol, 5 Tl. Kupfervitriol in 100 *l* Wasser, die man 4–5 Tage lang einwirken läßt, oder eine Lösung von 1260 *g* Aluminiumsulfat und 57 *g* Oxalsäure in 4,5 *l* Wasser (J. L. FERREL, *D. R. P.* 162 212).

Vor kurzem hat sich die Columbia-Universität in New York der mühevollen Aufgabe unterzogen, die bekannten Mittel und Verfahren, mittels deren man Holz flammenfest macht, einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen. Von den Verfahren bewährte sich am besten die Evakuierung des Holzes und nachfolgende Tränkung unter Druck. Imprägnierung mit Ammonchlorid, Kochsalz, Borsäure und Aluminiumsulfat war von wenig Nutzen. Zink-, Magnesium- und Calciumchlorid, Ammonsulfat und -phosphat, Boraxwasserglas, Zinkphosphat, Mischungen von Phosphaten und Borax bewährten sich gut und hinderten bei über 300° das Entflammen. Am besten war Ammonphosphat, das flammenerstickende Gase entwickelt und beim Erhitzen auf dem Holz einen Überzug von Phosphorsäure hinterließ (E. R. FANCE, *Chem. News* **128**, 182 [1924]).

Zur Prüfung des imprägnierten Holzes genügen kleine Laboratoriumsversuche nicht. Man kann aus demselben Stück Holz oft 2 Proben ganz verschiedenen Wertes herausschneiden. Schon ein Harzgang kann Entflammung eines Stückes verursachen, während ein benachbartes, harzfreies Stück flammenfest ist.

Kinematographenfilms s. Bd. I, 138.

Linoleum. Man setzt der Linoleummasse während der Fabrikation Magnesiumcarbonat zu (C. G. E. WERNER, Bremen, *D. R. P.* 229 056). Sie wird dadurch schwer brennbar.

Zur Herstellung von unverbrennlichem Linoleum mischt man (*F. P.* 382 279) 23 Tl. Linoleummasse, 20 Tl. Holz- oder Korkmehl, 7 Tl. gefällte Kieselsäure, 8,4 Tl. Natriumbicarbonat, 4,2 Tl. Magnesit und 6 Tl. Ocker oder einen anderen Farbstoff. Das Jutegewebe wird mit einer der üblichen Lösungen (z. B. 15 Tl. Salmiak, 6 Tl. Borsäure, 3 Tl. Borax in 100 Tl. Wasser) imprägniert.

Papier bestreicht man zur Sicherung gegen Feuer mit den auch zur Gewebeimprägnierung dienenden Lösungen (s. besonders *D. R. P.* 138 807 und *D. R. P.* 151 641, *Dingler* **227**, 586). Doch kann man auch schon dem Halbstoff im Holländer feuerfestigende Materialien zusetzen (s. z. B. W. HERRE, *D. R. P.* 28 139).

Ammonsulfat, Magnesiumsulfat, Borax sind oft verwendete Chemikalien, ferner Gemische von Alkaliphosphat und Natriumwolframat. Zum Imprägnieren von Wertpapieren, Banknoten und Urkunden empfiehlt die CHEM. FABR. ALTHERZBERG, A. NIESKE (*D. R. P.* 114 024) eine 10%ige Lösung von Ammoniummolybdat. Das behandelte Papier glimmt nicht nach. Neuerdings wird zur Imprägnierung von Wertpapieren, Urkunden u. s. w. vielfach Cellon-Feuerschutz verwendet. Nach Privatmitteilung von DR. EICHENGRÜN hat die DARMSTÄDTER UND NATIONALBANK sämtliche Akten ihres Stammhauses und aller Filialen durch Bespritzen der Deckel, Umschläge und der freistehenden Kanten der Aktenbände mit Cellon-Feuerschutz gegen Verbrennung gefeit. Zur Herstellung hitzebeständiger Hartpapiere behandelt man das Papier mit Borax-, Alaun- oder Aluminiumacetatlösung und gibt ihm dann den üblichen Überzug mit natürlichen oder synthetischen Harzen (JAROSLAWS ERSTE GLIMMERWARENFABRIK, Berlin, *D. R. P.* 328 732 [1918]). Tapeten tränkt man mit einer Lösung von 33 Tl. Magnesiumchlorid, 20 Tl. Orthophosphorsäure, 12 Tl. Magnesiumcarbonat, 10 Tl. Borsäure und 25 Tl. Salmiak in 1000 Tl. Wasser (WINKELMANN). Die Mischung wird nicht besser und schlechter sein als andere.

Über die Verwendung von Tetra- und Hexachlornaphthalin zum Unverbrennlichmachen von Papier und Papphülsen (für Elektrozünder) s. ST. REINER, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 448 [1929]. Natürlich hat man häufig Versuche gemacht, Papier aus unentzündlichen Faserstoffen, wie Asbest, herzustellen. Das so gewonnene Schreibmaterial ist gegen mechanische Beanspruchung, Knicken,

Biegen u. s. w., wenig widerstandsfähig. Meist mischt man 90—95% Asbest mit 10—5% Holzschliff und nimmt zum Leimen Wasserglaslösung, versetzt mit Gelatine, Leim u. s. w. Als Tinte benützt man Eisen-, Chrom-, Kobaltsalze, Platinchlorid u. s. w., oder man trägt die Schriftzüge mit Metallglasurfarben auf. R. G. MEYERS (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **35**, 1105 [1916]) empfiehlt einen Zusatz von Magnesiumarsenit zur Papiermasse, der wohl im Hinblick auf die Giftigkeit der Verbindung nicht unbedenklich ist.

Stärke wird vielfach „feuersicher" gemacht. Einige Rezepte zur Gewinnung von „Flammenschutzstärke" („Apyrinstärke"):

200 *kg* Stärke	50 *kg* Stärke	80 *kg* Stärke
6 „ Ammoniumchlorid	3 „ Natriumwolframat	10 „ Magnesiumsulfat
2 „ Borax	0,5 „ Natriumphosphat	10 „ Ammoniumsulfat
8 „ Kochsalz		

20 *kg* Stärke	60 *kg* Stärke	6 *kg* Stärke
5 „ Natriumwolframat	20 „ Borax	2 „ Ammonmagnesiumphosphat
10 „ Blanc fixe	20—30 „ Natriumwolframat	1 „ Natriumwolframat

Oder: Man mischt gleiche Teile Zinkvitriol, Magnesiumsulfat und Chlorammonium, versetzt mit der 3fachen Menge Ammoniakalaun, trocknet ein und nimmt auf 2 Tl. Stärke 1 Tl. Mischung zum Appretieren.

Stroh. Die meisten Mittel zum Schutz von Holz sind auch zum Imprägnieren von Stroh geeignet. Eine Mischung von Kaliwasserglas, Gips und Gallwasser wird zur Imprägnierung empfohlen (Techn. Rundschau **1909**, 635).

A. RODAKIEWICZ schlägt eine Lösung von 10—20 Tl. Kaliumcarbonat und 4—8 Tl. Ammonborat in 100 Tl. Wasser vor. Man kann das Stroh auch 12^h in 10%ige Natriumsilicatlösung legen und nach dem Trocknen mit Calciumchloridlösung behandeln.

Theaterdekorationen, Kulissen. Man verwendet eine Mischung bzw. Auflösung von 5 Tl. Stärke, 15 Tl. Leim, 15 Tl. Salmiak, 5 Tl. Borsäure, 5 Tl. Kalifeldspat und 150 Tl. Wasser. Man tränkt die Leinwand mit Magnesiumsulfatlösung (5 *kg* in 30 *l* Wasser) und bestreicht nach dem Trocknen mit Ätzbarytlösung und dann mit Wasserglaslösung (1 *l* Kaliwasserglas, 2 *l* Wasser). Dann trägt man einen Malgrund aus 1 *Vol.* Bariumcarbonat, 6 *Vol.* Marmorpulver und 10 *Vol.* Kaliwasserglas (1 *Vol.*: 1 *Vol.* Wasser) auf, macht ev. nach dem Trocknen einen Wasserglasanstrich und bestreicht zum Schluß mit Kieselfluorwasserstoffsäure (1 Tl. in 2 Tl. Wasser) (KEIM).

K. GOLDSTEIN (*D. R. P.* 219 116 [1908]) stellt die Dekorationen aus Asbestgewebe her, das er dann mit Acetylcelluloselösung verkittet.

Watte wird mit einer 30° warmen Lösung von 8 Tl. Ammoniumsulfat, 2,5 Tl. Ammoniumcarbonat, 2 Tl. Borax, 3 Tl. Borsäure, 0,4 Tl. Gelatine in 100 Tl. Wasser getränkt (Christbaumwatte) (*Seifensieder-Ztg.* **1913** 319).

Im großen und ganzen kann man sagen, daß wir über eine genügende Anzahl gut wirkender Flammenschutzmittel verfügen. Wenn trotzdem immer wieder gewaltige Brände in Theatern, Warenhäusern sowie von Dachstühlen vorkommen, so liegt das fast immer daran, daß die Interessenten über den Wert der Mittel im unklaren sind und sie weiterhin aus Leichtsinn oder aus Scheu vor den nicht unerheblichen Kosten nicht anwenden. Auch lassen es die Behörden vielfach an der Kontrolle fehlen. In Theatern sollten nach Polizeivorschrift alle brennbaren Gegenstände, insbesondere Vorhänge und Kulissen, feuersicher imprägniert sein. Häufig werden ferner nur ganz niedrigprozentige Lösungen, die keinen Schutz bieten, zur Imprägnierung verwendet, um nur formell der Polizeivorschrift zu genügen, oder die Imprägnierung erstreckt sich nicht auf alle brennbaren Gegenstände, sondern nur auf die, welche der Kontrolle der Aufsichtsbehörde leicht zugänglich sind. Nach Ansicht des Verfassers kann Abhilfe nur geschaffen werden, wenn der Unternehmer einen greifbaren, pekuniären Vorteil an sachgemäßer Imprägnierung sieht, d. h. wenn die Versicherungsgesellschaften ihre Prämien niedriger setzen, sobald ihnen der Nachweis guter Imprägnierung geliefert ist.

Wir geben schließlich eine Liste der wichtigsten, den Flammenschutz betreffenden Patente. Von ausländischen Patentschriften wurden nur die der letzten Jahre berücksichtigt.

Patent	Anmelder	Inhalt der Patentschrift
D. R. P. 9252 [1879]	P. DE LA SALA	Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat
„ „ „ 16037 [1881]	MEISSNER	Holz, K_2SO_4, Überzug aus Ton und Teer
„ „ „ 20937 [1882]	KATHE	Anstrich. Geglühter Asbest, Ton, Borax, Wasserglas, Wasser
„ „ „ 23487 [1883]	WINKELMANN	Magnesiumchlorid, Magnesiumcarbonat, Ammoniumchlorid
„ „ „ 28139 [1883]	W. HERRE	Papier, Pappe. Zinksulfat, Zinkchlorid, Schwefelsäure, Calciumchlorid und -acetat, darauf Seife, Leim, Alaun
„ „ „ 72801 [1892]	SCHROEDER	Anstrich. Casein, Wasserglas, Borax, Alkaliphosphat und Zinkoxyd
„ „ „ 96385 [1896]	HASSELMANN	Eisenvitriol und Alaun, dann Calciumchlorid und Kalkmilch
„ „ „ 102 314 [1897]	F. DOPP	Gespinste und Gewebe. Glycerin und Asbestpulver (Graphit). Leinölfirnis oder Ölfarbenanstrich
„ „ „ 108 723 [1899]	„	Gespinnste und Gewebe (Müllsäcke). Asbestpulver und Leinölfirnis, dann Glycerin und Asbestpulver (Graphit)
„ „ „ 109 324 [1898]	H. V. SIMPSON	Holz. 15%ige Lösung aus etwa 4 Tl. Ammonphosphat, 12 Tl. Ammonsulfat, 2–3 Tl. Zinksalz
„ „ „ 110 488 [1898]	H. KUMPF	Filz. Magnesit und Wasser, dazu Magnesiumchlorid- oder Aluminiumchloridlösung
„ „ „ 110 967 [1898]	PETRATSCHEK	Borsäure, Borax, Eisendrehspäne
„ „ „ 113 419 [1898]	J. SCHENKEL	Holz. Calciumchlorid und Kalk in Wasser
„ „ „ 114 024 [1898]	NIESKE	Molybdänsaures Natrium
„ „ „ 124 409 [1898]	NICKELMANN	Ammon-Magnesiumsulfat
„ „ „ 134 178 [1898]	HASSELMANN	Eisenvitriol, Kupfervitriol, Alaun, Kainit
„ „ „ 134 939 [1901]	FEYERABENDT	Natriumaluminat und Tonerdehydrat
„ „ „ 137 971 [1901]	HAUSMÜLLVERWERTUNG, München	Holzanstrich. 1. Kieselgur, Glaspulver, Wasserglas. 2. Porzellan- und Steingutpulver. Kieselgur, Wasserglas. 3. Calciumchloridlösung.
„ „ „ 138 807 [1901]	RODAKIEWICZ	Kaliumcarbonat und Ammonborat
„ „ „ 144 500 [1902]	J. L. FERRELL	Holz. Basisches Aluminiumsulfat
„ „ „ 150 465 [1902]	W. H. PERKIN, WHIPP BROS. & TOD, Manchester	Baumwollgewebe. Natriumstannat; nach dem Trocknen Zink- oder Aluminiumacetat
„ „ „ 151 641 [1903]	WARR	Titanverbindungen
„ „ „ 152 006 [1903]	BEAULIEU	Ammonsulfat und Ammonborat
„ „ „ 152 471 [1902]	W. H. PERKIN, WHIPP BROS & TOD, Manchester	Baumwollgewebe. Natriumstannat; nach dem Trocknen Ammonsalze
„ „ „ 162 043 [1903]	J. L. FERRELL	Natriumsilicat und Ätznatron, dann Oxalsäure
„ „ „ 162 212 [1903]	„	Alaun und Oxalsäure
„ „ „ 171 319 [1905]	H. SALOMON	Holz. Kieselsäurehaltige Stoffe, kieselsäurehaltige Natronlauge
„ „ „ 206 626 [1907]	CHEM. FABRIK ZU LEOPOLDSHALL	Anstrich. Magnesiumchloridlauge, Asbest und Magnesiumoxyd
„ „ „ 219 116 [1908]	K. GOLDSTEIN	Asbestgewebe. Wird mit Acetylcelluloselösung verklebt
„ „ „ 220 860 [1908]	BRÜGGEMANN	Anstrich. Casein, Zinkoxyd, Ammoniakwasser und Ammonhalogenide
„ „ „ 229 056 [1910]	C. G. E. WERNER	Linoleum. Zusatz von Magnesiumcarbonat
„ „ „ 233 329 [1908]	R. SCHERER	Holzwolle. Tränken mit Magnesiumchloridlösung, bestreuen mit Magnesiumpulver oder Sorelzement (30–60 Tl. gebrannter Magnesit, 6–12 Tl. Asbest, 3–5 Tl. Kieselgur, 10–20 Tl. Magnesiumchlorid)
„ „ „ 247 372 [1910]	H. TERRISSE und CH. COFFIGNIER	Anstrich. Pigmente, Metallresinate und Ammon-Magnesiumphosphat

Patent	Anmelder	Inhalt der Patentschrift
D. R. P. 247 694 [1911]	GRUBENHOLZIMPRÄGNIERUNG G. M. B. H., Berlin	Holz. 200 *kg* Magnesiumsulfat, 100 *kg* Ammonsulfat, 25 *kg* naphthalinsulfosaures Zink, 1000 *l* Wasser
„ „ „ 248 065 [1911]	„	Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, nitronaphthalinsulfosaures Zink
„ „ „ 271 797 [1912]	„	Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, nitroxykohlenwasserstoffsulfosaures Zink
„ „ „ 273 481 [1913]	E. TRUTZER	Holz und cellulosehaltige Stoffe. Schwefelkohlenstoff und Natronlauge. äthylxanthogensaures Natrium, Viscose u. s. w.
„ „ „ 287 744 [1914]	D. STEINHETZ	Holz. Textilstoffe. Lösung von 20% Magnesiumsulfat und 50% Ammonsulfat
„ „ „ 299 773 [1916]	W. NÄHER	Rohfaser (Wolle, Baumwolle). Bestäuben mit Natriumstannatlösung, nach dem Trocknen mit CO_2-haltigem Wasser behandeln
„ „ „ 320 177 [1914]	WHIPP BROS & TOD, LTD., Manchester	Baumwollwaren. Natriumstannatlösung, trocknen, mit Dampf + CO_2 oder SO_2 behandeln
„ „ „ 328 759 [1919]	PLÖNNIS & CO, Berlin-Friedenau	Pappe. Wasserglas und Ätzalkalien
„ „ „ 332 537 [1917]	K. RÜCKER	Flugzeugtragflächen mit Ammonsulfat, Ammonphosphat u. s. w., darüber nichtvorbehandeltes Gewebe, dann Cellonlack
„ „ „ 335 299 [1915] *A P.* 1 397 858 [1917] *E. P.* 244 503 [1924]	TH. J. I. CRAIG und WHIPP BROS. & TOD, LTD., Manchester P. SPENCE & SONS LTD. und CRAIG	Textilstoffe. Alkalialuminat, dann Alkalibicarbonat
„ „ 335 300 [1918]	„	Textilwaren. Mit Natriumaluminatlösung tränken, trocknen, mit Natriumbicarbonat oder Dampf + CO_2 behandeln
D. R. P. 336 425 [1919]	DR. PLÖNNIS & CO., Berlin-Friedenau	Holz. Wasserglas und Ätzalkalien
„ „ „ 337 411 [1916]	W. HAMPE	Holz. Wasserglas und Flußspat (Ton u. s. w.). Leim mit Silicaten, Boraten, Sulfaten, Fluoriden u. s. w.
„ „ „ 337 842 [1918]	H. MEDING	Gewebe (Arbeiterkleidung in Sprengstofffabriken). Magnesiumchloridlösung. Natriumsilicat und Carragheen in Wasser
„ „ „ 342 410 [1920]; *A. P.* 1 388 824 [1918]; 1388825, 1388826 [1919]; 1388827, 1388828 [1921]; 1388829 [1919]; 1 451 313 [1921]; *E. P.* 146 099 [1920]; 138 641, 164 730 [1921]; *Can. P.* 229 124 bis 229 127, 229 246 [1919]; *Ö. P* 88385 [1920]; *Holl. P.* 7522 [1919]; 8085, 8086 [1920]; *Schw. P.* 94 685 [1920]	A. ARENT (ARTHUR ARENT LABORATORIES INC; Des Moines, U.S.A.)	Faser- und Textilstoffe, Flugzeugbespannungen, Filme, Holz. Antimontrichlorid und Lösungsmittel, Lack, Öl, Teer, Kreosot
D. R. P. 345 535 [1919]	E. STROHBACH	Celluloid. Aminbasen und CO_2-entwickelnde Substanzen. Leichtzersetzliche Salze von Aminbasen
„ „ „ 355 107 [1918]	A. EICHENGRÜN	Gewebe, Papier. Ammonbromid
„ „ „ 361 457 [1921]	BAUSTEIN GES FÜR INGOTIT UND WETTERSTEIN M. B. H., München	Holzziegel. Tränken mit Wasserglas. Überzug aus Magnesit, Nitrobenzol, Magnesiumchlorid, Asphaltpulver
„ „ „ 364 841 [1921]	O. SCHMIDT	Holz, Torfmull, Faserstoffe. Schlacken (Hochofen, Ölschiefer) in Salzsäure lösen und tränken. Darnach Kalkmilch, Ammoniak u. s. w.
„ „ „ 390 840 [1922] *E. P.* 202 302 [1923]	A. EICHENGRÜN	Ammonbromid, Ammonphosphat, Ammonsulfit, ev. Magenesiumchlorid, Glycerin, Milchsäure u. s. w.
D. R. P. 392 258 [1922]	J. ANTWEILER, W. GUNDLACH	Anstrich. Holz. 2 Tl. Wasser, 1/4 Tl. Rüböl, dazu Schlämmkreide, Erdfarben

Patent	Anmelder	Inhalt der Patentschrift
D. R. P. 402 447 [1923]	N. v. Hornyanszky	Stroh, Schilfrohr. Mit verdünnter Natronlauge oder Soda auslaugen, dann mit Ammonsulfat, Borax und Stärkelösung tränken.
„ „ „ 429 918 [1924]	H. Stelling	Faserstoffe. Wasser und Siliciumchlorid (ev. dann verglühen und das Skelett für technische Zwecke, als Filterstoff, Katalysatorträger u. s. w. verwenden)
„ „ „ 433 478 [1925]	O. Petereit	Überzug. Aluminiumsulfat und -sulfit, dazu Ammoniak, Wasserglas, Bariumcarbonat, Schwerspat, Lithopone u. s. w.
„ „ „ 439 765 [1925]	H. Stelling	Faserstoffe. Siliciumhalogenide, -oxyhalogenide, -hydride, organische Siliciumverbindungen (vgl. *D. R. P.* 429 918)
A. P. 1 382 617 [1919]	G. Blenio (Blenio Products Corp., New York)	Anstrich. Füllstoff aus 15 Tl. Magnesit, 25 Tl. Calciumcarbonat, 30 Tl. Kaolin, 7 Tl. Calciumhydroxyd, Bindemittel aus Casein, Seife u. a. m.
„ „ 1 382 618 [1919]	„	5 Gall. Schwefelsäure, 15 *tt* Borsäure, 10 Gall Phosphorsäure, 100 Gall. Wasser, mit Ammoniak neutralisieren
„ „ 1 396 264 [1920]	S. di Filippo	Papier, Holz, Kleidung, 16 Tl. Ammonsulfat, 3 Tl. Kaliumbicarbonat, 6 Tl. Borsäure, 34 Tl. Borax, 200 Tl. Wasser
„ „ 1 414 609 [1917]	F. C. Wheeler	Stoffe. Borax, Alaun, Wasser
„ „ 1 434 549 [1919]	W. K. Lewis und H. C. Weber	Gewebe. Mit Aluminiumsulfat tränken, abquetschen, mit Dinatriumphosphat tränken u. s. w.
„ „ 1 436 618 [1922]	Ch. E. Welles	Mischung aus Zinkoxyd, gelöschtem Kalk, Leinöl, Kerosen, Wasserglas, Melasse
„ „ 1 436 231 [1922]	G. Blenio	Gewebe. Mit Ammonphosphaten u s. w., tränken, trocknen, mit Pyroxylinlösung unter Zusatz von Magnesiumchlorid behandeln
„ „ 1 444 051 [1919]	Ch. R. Allison	Zinkoxychlorid, Ammonchlorid, Wasser, Füllstoffe, Bindungsmittel
„ „ 1 451 485 [1919]	W. L. Wootton	Calciumchlorid, Natriumchlorid und Calciumsulfat
„ „ 1 455 749 [1920] *E. P.* 187 394 [1921]	H. V. Haley	Baumwollballen. Eintauchen oder Besprühen mit Borsäurelösung, die etwas Zink-, Zinn- oder Aluminiumsalz enthält
A. P. 1 458 505 [1921]	W. J. Stevenson	Acetylcellulose, Triacetin und Triphenylphosphat
„ „ 1 501 895 [1919]	L. D. Mathias	Gewebe. Lösung, enthaltend: 59% Wasser, 12% Na_2O, 17% P_2O_5, 12% B_2O_3, dargestellt aus Natriumphosphat und Borax
„ „ 1 612 506 [1926]	J. E. Harris, W. A. Cassin, U. S. Abbott	Anstrichmittel. Rohöl, Tetrachlorkohlenstoff, Alaun, Natriumsilicat, Bleiglätte, Farbstoff
„ „ 1 612 677 [1923]	F. S. Vivas (W. M. Steele)	Dachpappe. 40 Tl. Asphalt, 10 Tl. Harz, 15 Tl. Öl, 10 Tl. Holzkohle, 12,5 Tl. Borax, 12,5 Tl. Ammonsulfat
„ „ 1 612 671 [1923]	F. S. Vivas	Anstrichmittel. Zinkweiß, Bleisulfat, Bleicarbonat, Füllstoffe, Borax, Alaun, Borsäure, Natriumwolframat
„ „ 1 630 752 [1922]	Celluloid Co.	Celluloseester. Trikresylphosphat, Hexachloräthan
„ „ 1 643 116 [1925]	Ch. R. Felix	Papier. Pappe, Baumwolle. Wasserglas, Natriumwolframat
A. P. 1 645 172, 1 645 173 [1926]	Improved office Partition Co., Elmhurst	Faserstoffe, Holz. Magnesiumsulfat- und Kaliumbicarbonatlösung
A. P. 1 663 577 [1925]	J. R. Watson	Dächer, Wände. Leinöl, Alaun, Asbest, Tetrachlorkohlenstoff
„ „ 1 674 802 [1926]	T. Shiga	Gewebe, Holz, Papier. Magnesiumsulfat, Ammoniak, Borsäure, Essigsäure, Kresolnatrium
E. P. 160 627 [1920]	A. Norweb	Litzen, Gewebe. Natriumborat und Wasserglas, Kautschuk in Naphtha und Amylacetat, Metallpulver

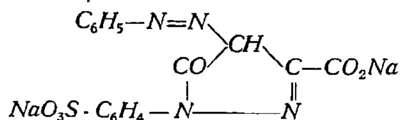
Patent	Anmelder	Inhalt der Patentschrift
E. P. 183 922 [1921]	H. FROOD und H. P. ALGER	Kautschuk. Aluminiumhydroxyd, Casein und Antimonpentachlorid. Zusatzstoffe (Kork) mit Ammonphosphat, Borax u. s. w. tränken
„ „ 183 922 [1921]	„	Kautschuk. Aluminiumhydroxyd, Casein, $SbCl_3$
„ „ 203 847 [1922] „ „ 206 770 [1923]	TITANINE LTD., T. W. H. WARD, J. FLETCHER	Nitrocellulose. Bicarbonate, Ammon-Magnesiumphosphat und ähnliche Stoffe
F. P. 550 146 [1921]	G. und G. MERCKENS	Kollodium und andere Celluloseester (für Seide, Haare, Stroh, Films). Selenoxychlorid
„ „ 562 667 [1923]	G. LEYSIEFFER	Cellulosederivate. Triphenylphosphat, Calciumsulfat
„ „ 632 568 [1926]	SOCIÉTÉ DES ANCIENS ÉTABLISSEMENTS BOUCAUX, Frankreich	Holz. Asche, Kalk, Bimsstein, Kieselgur, Gipsbrei
Holl. P. 6105 [1919]	ARENTOX COMP. Chicago	Holz, Faserstoffe. 50%ige Zinkchloridlösung, Salmiak und Ammoniak

Literatur. L. E. ANDÉS, Feuersicher-, Geruchlos- und Wasserdichtmachen. Wien-Leipzig 1922. – ANONYMUS, Flammenschutzanstriche. *Farbe und Lack* 1923, 123, 171. – W. ARNDT, *Kunststoffe* 18, 245, 281 [1928]. – CH. COFFIGNIER, Silicatfarben. *Rev. Chim. Ind.* 28, 299 [1919]. – PH. DRINKER, *Journ. Ind. engin. Chem.* 13, 831 [1921]. – E. DUHEM, Rev. gén. Matières colorantes 24, 81 [1920]. – FLECK, Über Flammensicherheit und Darstellung flammensicherer Gegenstände, 1882. – C. GAUTSCH, Das chemische Feuerlöschwesen. München 1891, Ergänzungsband 1905. – C. GAUTSCH, Gegenwärtiger Stand der Feuerschutztränkung. *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 24, 209 [1914]; *Ztschr. angew. Chem.* 27, III, 425 [1914]. – W. HACKER, Imprägnierung von Sackstoffen, Zeltleinen, Ballonstoffen gegen Feuer. *Kunststoffe* 10, 61 [1920]. – TH. KOLLER, Imprägnierungstechnik. Wien 1896. – O. LANGE, Chemisch-technische Vorschriften. Leipzig 1924. – P. SOCHTIN, *Dingler* 290, 230 [1893]. – F. MOLL, Verfahren zum Schutze des Holzes und der Gewebe. *Kunststoffe* 5, 1, 15, 39, 52 [1915]. – F. MOLL, Ammoniakalische Salzlösungen zur Holzkonservierung. *Ztschr. angew. Chem.* 29, I, 339 [1916]. – E. O. RASSER, Feuerfestmachen. *Leipz. Monatschr Textilind.* 37, 95, 116 [1922]. – E. V. SCHWARTZ, Handbuch zur Erkennung, Beurteilung und Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr. München 1922. – H. WALLAND, Wasch-, Bleich- und Appreturmittel. Berlin 1913. – WINTER, Der Flammenschutz von Geweben. *Ztschr. f. ges. Textilind.* 29, 424 [1926]. *G. Cohn.*

Flavazine (*I. G.*) sind gelbe saure Pyrazolonfarbstoffe vom Charakter des Tartrazins. Sie egalisieren gut und sind wegen ihrer ausgezeichneten Licht-, Wasser- und Alkaliechtheit besonders für die Herstellung tragechter Modefarben auf Damenkleiderstoffen geeignet. Im Handel sind die Marken:

E3GL, 1913, ein reines grünstichiges Gelb, das Baumwolleffekte weiß läßt, auch in der Druckerei Verwendung findet und mit Hydrosulfit rein weiß ätzbar ist; L, gleich Echtlichtgelb G.

S, der Azofarbstoff aus Anilin und 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure



(SCHULTZ-HEUMANN 4, 1374); färbt auf Wolle in saurem Bade ein etwas bräunlicheres Gelb als Tartrazin; SL und TL, 1927.

Ristenpart.

Flavin-Acridin R (*Durand*) ist ein gelber Acridinfarbstoff für tannierte Baumwolle, lohgares Leder sowie direkten und Ätzdruck auf Baumwolle und Seide.

Ristenpart.

Flavophosphine (*I. G.*) sind dem Canelle (Bd. III, 85) ähnliche basische Acridinfarbstoffe, die besonders in der Lederfärberei und im Druck auf tannierte Baumwolle Verwendung finden. Im Handel sind die Marken: 4 G *konz.*, GG *konz.*, G *konz.*, R *konz.*, GO und RO. *Ristenpart.*

Flechtenfarbstoffe s. Farbstoffe, pflanzliche (Bd. V, 114) unter Orseille und Lackmus.

Fleckenputzerei s. Reinigerei.

Fleischextrakt, Fleischpräparate, s. Bd. IV, 364.

Fleischmehl s. Düngemittel (Bd. IV, 64).

Florentiner Flaschen s. Bd. III, 621.

Flotation s. Aufbereitung der Erze (Bd. I, 793).

Fluidextrakte s. Galenische Präparate (Bd. V, 450).

Fluor, *F*, Atomgewicht 19, ist ein schwach gelbgrün gefärbtes Gas von stechendem Geruch. *D* 1,31 (Luft=1). Es läßt sich zu einer hellgelben Flüssigkeit von *Kp* -187^0 verdichten. DEWAR und MOISSAN ist es gelungen, durch die Verdampfungskälte flüssigen Sauerstoffs Fluor in feste Form zu bringen. Es erstarrt zu einer hellgelben Masse, die bei -252^0 weiß wird und bei etwas oberhalb -219^0 schmilzt. Fluor ist das elektronegativste aller Elemente, einwertig und gehört zur Gruppe der Halogene, unter denen es jedoch eine Sonderstellung einnimmt. Es verbindet sich z. B. nicht mit Sauerstoff. Auch die Löslichkeitsverhältnisse vieler seiner Salze sind denen der übrigen Halogene vielfach entgegengesetzt.

Infolge der großen Verwandtschaft des Fluors zu anderen Elementen scheiterten lange Zeit alle Versuche, es zu isolieren. Erst 1886 gelang es MOISSAN, durch Elektrolyse von Fluorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kaliumfluorid das freie Element darzustellen. In der Natur ist freies Fluor mit Sicherheit nicht nachgewiesen worden. Doch sollen manche Sorten von Flußspat nach MOISSAN Einschlüsse von gasförmigem Fluor enthalten.

Fluor ist ein äußerst reaktionsfähiges Element und wirkt auf fast alle Substanzen. Mit Wasserstoff verbindet es sich schon im Dunkeln und bei sehr niedriger Temperatur unter Feuererscheinung. Ebenso reagiert es auf das heftigste mit Brom, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, sowie überhaupt mit fast allen Elementen und deren Verbindungen, ferner mit organischen Verbindungen, wie Benzol, Terpentinöl, Alkohol. Indifferent verhält es sich gegen Sauerstoff und Ozon, Chlor, Stickstoff, Gold, Platin und Iridium. Kupfer wird nur oberflächlich angegriffen. Wasser wird unter Bildung von stark ozonisiertem Sauerstoff und Fluorwasserstoffsäure zerlegt. Überraschend ist die Oxydationswirkung des freien Fluorgases. Nach *Schw. P.* 104 564 wird Kaliumbisulfat durch elementares Fluor in Persulfat übergeführt. Die Abscheidung des Elements aus der wässerigen Lösung von Fluoriden ist nicht möglich; denn es ist das stärkste negative Ion. Andererseits zeigt es eigenartige Einwirkungen auf elektrolytische Vorgänge in wässerigen Lösungen. Es erhöht, wie E. MÜLLER gezeigt hat, das Anodenpotential und steigert ganz erheblich die Stromausbeute bei der Darstellung von Oxydationsmitteln, wie Hypochlorit, Perjodaten, Persulfaten. Diese Wirkungen sind heute noch nicht geklärt.

Darstellung. Der Apparat, in dem MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 226 [1891]) das Fluor darstellte, besteht aus einem U-Rohr, welches in der ersten Zeit aus Platin, später (*Compt. rend. Acad. Sciences* **128**, 1543 [1899]) aus Kupfer hergestellt war. Die beiden Schenkel sind durch Stopfen aus Flußspat verschlossen, durch die Platinelektroden in Form hohler Zylinder oder Platin-Iridium-Drähte hindurchgehen. Unterhalb der Verschlußstopfen mündet in jedem Schenkel ein Gasableitungsrohr. Die Elektrolyse muß unter starker Kühlung (-23^0) mit Chlormethyl oder einem Gemisch von flüssigem Kohlendioxyd und Alkohol vor sich gehen. Als Elektrolyt dient eine Lösung von 100 cm^3 wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und 25 *g* Kaliumhydrofluorid. Die Stromverhältnisse waren 50 *V* und 15 *Amp.*, die Leistungsfähigkeit des Apparates etwa 5–8 *l* Fluor pro 1^h. Der Vorgang beruht nach MOISSAN nicht auf der Zerlegung des Kaliumfluorids und der Zersetzung des Fluorwasserstoffs durch das abgeschiedene Kalium; sondern es beteiligt sich das durch die Einwirkung des Fluors auf die Platinanode entstehende Platinfluorid, wahrscheinlich als Kaliumplatinfluorid, an der Elektrolyse. Über eine etwas abgeänderte Apparatur s. RUFF, IPSEN (*B.* **36**, 1777 [1903]) sowie das *D. R. P.* 129 825 [1900] von POULENC FRÈRES und MESLANS.

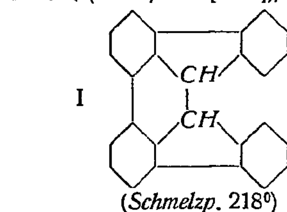
Bei einer Anzahl von Verfahren wird Fluor durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalihydrofluorid erzeugt, wobei an Stelle von Platin Graphitanoden Verwendung finden. Vgl. das Verfahren nach ARGO, MATHERS, HUMISTON, ANDERSON (*Journ. physical. Chem.* **23**, 348 [1919]); F. MEYER, SANDOW (*B.* **54**, 759 [1921]); J. SIMONS (*Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 2175 [1924]). Der Apparat von SIMONS arbeitet bei 280–300⁰ und liefert etwa 4 *l* Fluor pro 1^h. Schließlich sei noch das Verfahren von LEBEAU und DAMIENS erwähnt (*Compt. rend. Acad. Sciences* **181**, 907 [1925]), wobei $KF \cdot 3\,HF$ als Elektrolyt benutzt wird.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Fluor wird im *D. R. P.* 453 502 von N. V. PHILIPS beschrieben. Hiernach entsteht Fluor durch Erhitzen der Verbindungen von Titan, Zirkon oder Hafnium mit Fluor und Sauerstoff unter Zutritt von Sauerstoff oder einem sauerstoffabspaltenden Stoffe. Das Verfahren scheint in der Glühlampenfabrikation Verwendung zu finden.

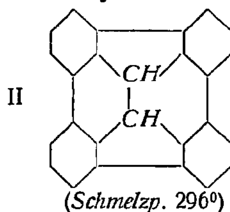
Literatur: H. MOISSAN, Das Fluor und seine Verbindungen. Deutsch von Th. Zettel. Berlin 1900. — O. RUFF, Die Chemie des Fluors. Berlin 1920. — Fluor in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie 1926. *A. Schloss.*

Fluoren, Diphenylenmethan, krystallisiert in farblosen Blättchen vom *Schmelzp.* 116°, *Kp* 293—294°, und ist in den meisten üblichen Solvenzien leicht löslich. Bei der Oxydation, z. B. mit Natriumdichromat in Eisessiglösung (F. J. MOORE und E. H. HUNTRESS, *Journ. Amer. chem. Soc.* 49, 2618 [1927]), gibt es Fluorenon, hellgelbe Tafeln oder Nadeln vom *Schmelzp.* 84°. Diese Oxydation kann leicht mit Luft bei Gegenwart von Metalloxyden als Katalysatoren durchgeführt werden (J. M. WEISS und CH. R. DOWNS, *A. P.* 1 374 695 [1919]).

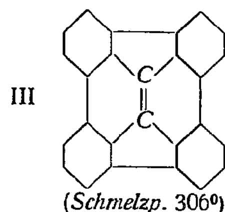
Bei der Hydrierung nach BERGIUS liefert Fluoren bis zu 30% flüssige Produkte (A. SPILKER und K. ZERBE, *Ztschr. angew. Chem.* 39, 1138 [1926]). Interessante Kondensationsprodukte liefert die pyrogene Zersetzung des Fluorens (K. DZIEWOŃSKI und J. SUSZKO, *Chem. Ztrlbl.* 1923, I, 528). Es entstehen dabei der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$, Difluorenylen (I) (vgl. KLINGER und LONNES, *B.* 29, 2156 [1896]), der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{12}$, Diphenanthren (II), identisch mit dem Rubicen von PUMMERER (*B.* 45, 294 [1912]), und schließlich Dihydrorubicen (III).



(*Schmelzp.* 218°)



(*Schmelzp.* 296°)



(*Schmelzp.* 306°)

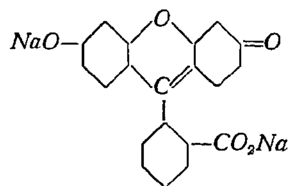
Fluoren kommt im Steinkohlenteer vor, im Kokereiteer (J. M. WEISS und CH. R. DOWNS, *Journ. Ind. engin. Chem.* 15, 1022 [1923]), im Acetylenteer (R. und W. MEYER, *B.* 51, 1571 [1918]; N. ZELINSKY, *B.* 57, 264 [1924]). Es entsteht z. B. aus Diphenylmethan beim Überhitzen (H. MEYER und A. HOFMANN, *Monatsh. Chem.* 37, 681 [1916]).

Zur Darstellung destilliert man aus den vom Naphthalin und Anthracen abgegossenen Teerölen die Fraktion 300—320° heraus und verschmilzt sie bei etwa 280° mit Ätzkali (AKT.-GES. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE, Berlin, *D. R. P.* 124 150) oder erhitzt sie mit Natrium auf etwa 180—200° (GES. FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, *D. R. P.* 203 312). Anwesenheit von Anilin, Pyridin u. s. w. erleichtert diese Reaktion (*D. R. P.* 209 432). Es scheidet sich dann eine Kalium- bzw. Natriumverbindung des Fluorens ab, die mechanisch von den Beimengungen getrennt wird und sich bei der Behandlung mit Wasser in den Kohlenwasserstoff und Alkalilauge spaltet. Über Reinigung von Fluoren s. auch THE BARRETT COMP., New York, *A. P.* 1 481 197 [1922]; *E. P.* 206 484 [1923]; *F. P.* 571 908 [1923].

Über eine Synthese des Fluorenons aus o-Chlorbenzoylbenzol s. *I. G.*, *F. P.* 629 806 [1926].

Fluoren hat bis jetzt keine technische Verwertung gefunden, obwohl seine Isolierung leicht gelingt. Durch Kondensation von Fluoren mit Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält man ein Ketobuttersäurederivat (*M. L. B.*, *D. R. P.* 376 635 [1921]). Zur Entdeckung von Verfälschungen soll man Farben, die zum Drucken von Geldscheinen, Schecks u. s. w. dienen, gewisse Fluorenverbindungen zusetzen, die bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht leuchten (E. BAYLE und H. GEORGE, *F. P.* 603 831 [1924]). *G. Cohn.*

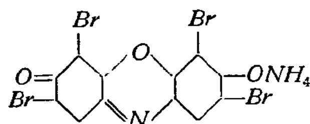
Fluorescein (*Durand, Geigy*) ist der 1871 von BAEYER erfundene saure Pyroninfarbstoff, der durch Erhitzen von Resorcin mit Phthalsäureanhydrid und Überführung in das Natriumsalz (F. soluble [*Durand*], Fluorescein-Natrium, Uranin [*I. G.*]) entsteht (*B.* 4, 558, 662; 8, 146; *Möhlau-Bucherer* 203).



Gelbbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, in ersterem mit gelbgrüner Fluorescenz; hat infolge der Unechtheit

seiner Färbungen auf Wolle und Seide für die Färberei keinen praktischen Wert. Dagegen bildet es das Ausgangsmaterial für die meisten Eosine. 1 Tl. Fluorescein vermag noch 40 000 000 Tl. Wasser deutliche Fluorescenz zu verleihen. *Ristenpart.*

Fluorescierendes Blau (*Ciba*) ist ein 1890 von WESELSKY und BENEDIKT erfundener saurer Oxazinfarbstoff, der durch Kondensation von Nitrosoresorcin mit Resorcin in Gegenwart von *konz.* Schwefelsäure und Bromieren des erhaltenen Resorufins entsteht. *D. R. P.* 14622 (*Friedländer* **1**, 563). Braunrote Paste mit grünen Krystallen, in heißem Wasser und Alkohol löslich, in ersterem mit grüner Fluorescenz. Der Farbstoff findet wegen seiner geringen Licht- und Waschechtheit nur Verwendung zur Herstellung bräunlich fluorescierender Blau auf Wolle und Seide. *Ristenpart.*



Fluorverbindungen finden sich in der Natur weit verbreitet als Flußspat, Calciumfluorid, CaF_2, und Kryolith, Aluminium-Natriumfluorid, Na_3AlF_6. Zu den selteneren Fluormineralien gehören Apatit und Topas. Geringe Mengen von Fluoriden sind in vielen Mineralwässern enthalten, im pflanzlichen und tierischen Organismus, so in den Knochen und im Schmelz der Zähne.

Geschichtliches. Die ersten Angaben über Fluorverbindungen stammen aus dem Ende des 15. Jahrhunderts. BASILIUS VALENTINUS und AGRICOLA erwähnen den Zusatz von farbigen Mineralien, „fluores", von Flussen, die leicht schmelzen, bei der Erzschmelze. SCHWANKHARDT beobachtet 1670 die Reaktion zwischen Flußspat und Vitriolöl, MARKGRAF 1764 die Einwirkung eines Gemenges beider Substanzen auf Glas. SCHEELE erkannte 1771 den Flußspat als Verbindung von Kalk mit der noch unbekannten Flußsäure, die er aus einer Zinnretorte in unreinem Zustande und auch als „Fluorkieselgas" darstellte.

GAY-LUSSAC und THÉNARD gewannen 1809 ziemlich reine Flußsäure und erklärten ihre Einwirkung auf Kieselsäure. Im Jahre 1810 sprach AMPÈRE die Ansicht aus, daß die Flußsäure, entgegen der bis dahin geltenden Annahme, keinen Sauerstoff enthalte, sondern ähnlich der Chlorwasserstoffsäure eine Verbindung von Wasserstoff mit dem noch unbekannten Fluor darstelle. Diese Auffassung wurde von DAVY bestätigt.

Von technischem Wert sind die Fluorwasserstoffsäure, Borfluorwasserstoffsäure und Silicofluorwasserstoffsäure sowie einige Salze dieser Säuren. Ihre Bedeutung beruht hauptsächlich auf zwei Eigenschaften: 1. der stark ausgeprägten Fähigkeit zur Bildung von komplexen Verbindungen und daher einem großen Lösungsvermögen für zahlreiche Salze unter Bildung von leicht löslichen Doppelfluoriden; 2. der stark antiseptischen Wirkung der Flußsäure, ihrer Salze und Abkömmlinge.

Fluoride sind Gifte sowohl für den pflanzlichen als auch für den tierischen und menschlichen Organismus.

Fluorwasserstoffsäure (Fluorwasserstoff, Flußsäure) ist ein farbloses Gas, dessen Molekulargewicht bei höherer Temperatur der Formel *HF*, bei niedriger der Formel H_2F_2 entspricht. Bei -20^0 verdichtet es sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und begierig Wasser anzieht. Kp_{760} 19,4°; D^{12} 0,98; *Schmelzp.* $-92,3^0$. Auch die *konz.* wässerige Lösung der Säure ist hygroskopisch und raucht an der Luft. Eine 70%ige Säure erstarrt noch nicht bei -70^0. Beim Erhitzen gibt die *konz.* Lösung Fluorwasserstoff ab; die Siedetemperatur steigt beständig, bis bei 111° konstant eine Lösung überdestilliert, die *D* 1,138 und einen Gehalt von 43,2% *FH* hat. Dämpfe und Lösung wirken giftig und äußerst ätzend. Sie erzeugen schmerzhafte Wunden auf der Haut. Eine 55%ige Säure scheidet bei -45^0 Krystalle ab, die 52,3% *HF* enthalten. Fluorwasserstoffsäure ist eine etwas schwächere Säure als Phosphorsäure (W. OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* [2] **32**, 303 [1885]); sie ist etwa dreimal so stark wie die Ameisensäure und etwa einhalb so stark wie Monochloressigsäure. Bei einer Verdünnung von 1 *Mol. HF* in 1000 *l* Wasser ist die Säure erst zur Hälfte dissoziiert. Die Alkalifluoride sind bei gewöhnlicher Temperatur praktisch gar nicht hydrolytisch gespalten, wohl aber bei höherer Temperatur, so daß *KF* bei 100° Glas angreift.

Zur Bestimmung des *spez. Gew.* (WINTELER, *Ztschr. angew. Chem.* 15, 33 [1902]) von Fluorwasserstofflösungen verwendet man Hartgummipyknometer und -spindeln oder – bei verdünnter Lösung – mit Hartpech überzogene Metallspindeln.

Fluorwasserstoffgas führt viele Salze der anderen Halogene in wasserfreie Fluoride über und zersetzt auch die Nitrate des Kaliums, Bariums, Bleies u. s. w. Es schwärzt Papier, Holz, Kork, greift aber Paraffin nicht, Celluloid nur langsam an. Schwefel, gegen den es auch indifferent ist, eignet sich gut als Kitt bei der Fabrikation der Flußsäure.

Die Flußsäure zerlegt alle Oxyde, auch die Anhydride der Borsäure und der Kieselsäure, die sie unter Bildung von Fluorbor und Fluorsilicium auflöst. Daher wird Glas von ihr angegriffen. Zur Ätzung setzt man das Glas der Einwirkung gasförmiger oder wässeriger Flußsäure aus. Die reine trockene Säure dagegen greift das Glas nicht an. Die Metalle, mit Ausnahme von Blei, Gold und den Platinmetallen, löst die wässerige Fluorwasserstoffsäure auf.

Bildungsweisen. Die Fluorwasserstoffsäure wird durch Zersetzen von Metallfluoriden mit Schwefelsäure dargestellt $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF$. Fein gepulvertes Calciumfluorid wird in Platin- oder Bleigefäßen mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und erhitzt. Das entweichende Fluorwasserstoffgas wird in gut gekühlten Vorlagen, ebenfalls aus Platin oder Blei, die gegebenenfalls auch mit Wasser beschickt sein können, aufgefangen. Zur Darstellung reiner, speziell auch wasserfreier Säure führt man die Flußsäure in Kaliumhydrofluorid über und macht sie aus diesem Salz durch Erhitzen wieder frei, $KF_2H = KF + HF$ (MOISSAN, *Ann. Chim.* [6] **24**, 224 [1891]; W. HEMPEL, *B.* **18**, 1434 [1885]; O. RUFF und IPSEN, *B.* **36**, 1177 [1903]; O. RUFF und PLATO, *B.* **37**, 673 [1904]; G. GOLDSCHMIDT, *Monatsh. Chem.* 28, 297 [1907]).

Technische Darstellungsmethoden. Die technische Darstellung der Flußsäure unterscheidet sich grundlegend nicht von der im Laboratorium. Sie beruht fast ausschließlich auf der Einwirkung von Schwefelsäure auf Flußspat.

Rohmaterialien: Als fluorhaltiges Rohmaterial dient der in großen Mengen als natürliches Mineral vorkommende Flußspat, Calciumfluorid. Der Flußspat ist immer mit Quarz und meistens auch mit anderen Salzen, insbesondere Carbonaten, verunreinigt. Bereits beim Vermischen des Flußspats mit der Schwefelsäure genügt die entstehende Reaktionswärme, die Kieselsäure als Fluorsilicium in Freiheit zu setzen. Bei dem Abtreiben der gasförmigen Flußsäure wird sie in Gestalt von Fluorsilicium oder Kieselfluorwasserstoffsäure mit abgeführt und bildet eine unerwünschte Verunreinigung der abdestillierten Flußsäure. Aus diesem Grunde muß auf einen möglichst geringen Quarzgehalt des zur Verwendung kommenden Flußspats ganz besonderer Wert gelegt werden. Ein wirtschaftlich wertvolles Verfahren, um den Flußspat vor seiner Zersetzung von der Kieselsäure zu befreien, etwa durch Schlämmen oder durch Überführung in unschädliche Substanz auf chemischem Wege, hat sich bis heute in der Praxis noch nicht durchgesetzt. Die meisten Verfahren zielen darauf hin, die aus dem quarzhaltigen Flußspat abdestillierte unreine Flußsäure zu reinigen.

Eine weitere, überaus wichtige Forderung, die man an den zur Zersetzung kommenden Flußspat stellen muß, ist die Mahlung. Je feineres Flußspatmehl man anwendet, umso leichter wirkt die Schwefelsäure ein, und umso leichter erfolgt die Zersetzung. Die Wahl der zur Zersetzung geeigneten Schwefelsäure bezüglich ihres Gehaltes an H_2SO_4 hängt durchaus von dem gewünschten Konzentrationsgrade der Flußsäure ab. Man erhält beispielsweise bei Anwendung einer Schwefelsäure von 60^0 *Bé* eine Flußsäure von durchschnittlich 60–65% *HF*, während man bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure naturgemäß Flußsäure von entsprechend höherer Konzentration gewinnen kann.

HOWARD, *D. R. P.* 442 827, reinigt die aus quarzhaltigem Flußspat erzeugte Flußsäure dadurch, daß er das Fluorwasserstoffgas mit einer heißen Lösung von schwefelsaurem Kalium wäscht und die Kieselfluorwasserstoffsäure als Kaliumsalz abscheidet. MAYERHOFER führt im *D. R. P.* 447 522 das Gemisch von Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure durch Einwirkung von Fluorsilicium völlig in Kieselfluorwasserstoffsäure über und setzt diese mit einem Fluorid in reine Flußsäure um.

Ein anderes Verfahren, das sich in der Praxis bewährt hat, besteht darin, daß man die Abtreibung der Flußsäure durch fraktionierte Destillation ausführt. Das leicht flüchtige Fluorsilicium wird immer in den Vorlauf übergehen, so daß man etwa $^1/_3$ stark mit Kieselfluorwasserstoffsäure verunreinigte und etwa $^2/_3$ reine, kieselsäurefreie Flußsäure gewinnt.

Die ältesten Darstellungsmethoden, die in der Technik durchgeführt wurden, arbeiten nach einem diskontinuierlichen Verfahren.

1. J. L. C. ECKELT, Berlin, zersetzt den Flußspat mit Schwefelsäure in gußeisernen, stehenden Zylindern oder gußeisernen, halbkugelförmigen Schalen, die mit einem homogen verbleiten, gußeisernen Deckel oder mit einem Bleideckel verschlossen sind. Die Abdichtung dieser Deckel erfolgt mit einem mit Leinöl und Rohglycerin getränkten Pappring bzw. mit einem Tonbrei. Diese

Destillationsgefäße werden in einem Ofen mit gewöhnlicher Planrostfeuerung derart eingesetzt, daß ihre Berührung mit der direkten Flamme und daher lokale Überhitzungen vermieden werden. Die Füllung der Destillationsgefäße geschieht außerhalb des Destillationsraumes und außerhalb des Ofens. Der Flußspat wird mit etwa 1–1½% Wasser durchgemischt und die Schwefelsäure, die über 95% H_2SO_4 enthält, unter Rühren zugegeben. Das Verfahren arbeitet mit einem Überschuß von 10% Schwefelsäure. Nach zweistündigem offenen Stehen der Destillationsgefäße werden diese geschlossen und in die Öfen versetzt. Die Kondensation erfolgt in Kühlschlangen, in die ununterbrochen verdünnte Flußsäure fließt. Der Zufluß wird nach Stärke der herzustellenden Flußsäure geregelt. Die in der Schlange gebildete Flußsäure fließt in Bleivorlagen und von hier in Sammelbehälter zur Entnahme. Hinter den Vorlagen sind noch Waschgefäße angeordnet, die zum Auffangen nicht absorbierter Gase mit Wasser und Kalilauge beschickt sind.

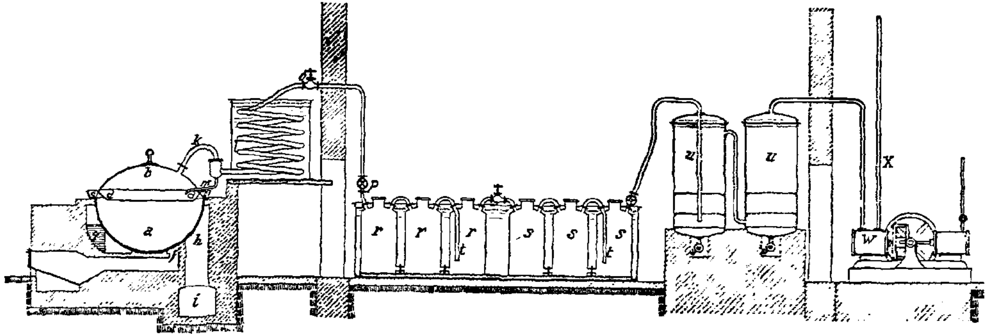


Abb. 232. Apparatur zur Herstellung von Flußsäure von J. L. C. ECKELT, Berlin.

Nach einer anderen Ausführungsform, wie sie durch Abb. 232 dargestellt ist, entweicht das Fluorwasserstoffgas durch das 8 *cm* weite Bleirohr *k* in die Schlange *l*. Hier kondensiert sich die mitgerissene Schwefelsäure und fließt durch das Rohr *m* in die Retorte zurück. Das Gas geht weiter durch die mit Hartblei ausgekleideten Ventile *o* und *p* zur Absorptionsbatterie. Diese besteht aus 6 Bleiflaschen, die entweder aus 10 *mm* starkem Blei mit Bandeisen oder besser aus homogen verbleitem Gußeisen hergestellt sind. Der Fassungsraum der Vorlageflaschen beträgt 500 *l*; doch sind die Flaschen nur zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Die Höhe der Flaschen beträgt etwa 1 *m*, der Durchmesser 85 *cm*. In jeder dritten Bleiflasche werden die Gase genötigt, durch ein eingesenktes Tauchrohr *t* die Waschflüssigkeit zu durchstreichen. In den übrigen Flaschen wird das Flußsäuregas bloß an der Flüssigkeitsoberfläche absorbiert. Hinter der Absorptionsvorlage befindet sich eine Waschbatterie, bestehend aus zwei gußeisernen, am besten noch homogen verbleiten Zylindern *u*, die mit Kalilauge gefüllt sind. In den Waschzylindern befinden sich gußeiserne, durchlochte Platten, durch die der Gasstrom in feine Blasen zerteilt und so mit der Absorptionsflüssigkeit in innige Berührung gebracht wird. Die nahezu vollkommen entsäuerten Gase werden von der Vakuumpumpe, am besten einer Naßluftpumpe, abgesaugt und ins Freie befördert. Für eine Destillationsbatterie, bestehend aus 2 Retorten, muß die Pumpe eine Leistungsfähigkeit von etwa 400 m^3 pro 1^h haben.

Die Füllung einer Retorte beträgt 800–900 *kg* Flußspat, 1200–1400 *kg* H_2SO_4 von 66° *Bé*, die Ausbeute 750 *l HF* von 25° *Bé*, die Dauer der Charge 36–48^h.

Das Verfahren hat den Nachteil, daß die zylindrischen oder halbkugelförmigen Retorten im Verhältnis zur Füllung nur eine recht geringe Heizfläche bieten und infolgedessen die Reaktion sehr lange Zeit dauert. Ein weiterer Nachteil besteht in der Schwierigkeit, den Rückstand aus den Reaktionsgefäßen auszubringen. Der erhärtete Kuchen von Calciumsulfat, der eine feste Masse auf dem Gefäßboden bildet, muß mit Brechstangen aufgebrochen werden. Der erwähnte Überschuß von 10% Schwefelsäure dürfte dazu dienen, einmal die Reaktionsdauer abzukürzen, sodann, um den Rückstand lockerer zu halten.

2. Das Verfahren von F. H. MEYER, *D. R. P.* 142931, beruht auf der Anwendung allseitig vom Feuer umspülter liegender Retorten; in diese werden eiserne Wagen mittels einer Winde eingefahren, welche gußeiserne Schalen tragen, auf denen das vorher in einer besonderen Mischmaschine hergestellte Gemisch von Flußspat und Schwefelsäure ausgebreitet wird. Nach vollendetem Abtriebe wird der Wagen mit den gußeisernen Schalen aus der Retorte herausgezogen und diese sofort wieder mit neuen, vorher chargierten Wagen gefüllt, so daß der Betrieb fast kontinuierlich wird.

Bei diesem Verfahren wird die Lebensdauer der Apparate erhöht und die Destillationsdauer verkürzt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß man mit der theoretischen Menge Schwefelsäure auskommt, so daß die Arbeiter beim Beseitigen des Gipses aus den gußeisernen Schalen weniger belästigt werden.

Die Erfahrungen, die man in der Salpetersäureindustrie gesammelt hat, hat man für ein anderes Verfahren nutzbar gemacht, das die beiden vorerwähnten an Wirtschaftlichkeit und Einfachheit bedeutend übertrifft und heute in fast allen Betrieben, in denen man nicht zur kontinuierlichen Arbeitsweise übergegangen ist ausgeübt wird.

Man erhitzt das Reaktionsgemisch in liegenden gußeisernen Zylindern, Retorten (Abb. 233), die bis zu 4 *m* lang sind, 1 *m* Durchmesser und eine Wandstärke von etwa 40 *mm* haben; sie sind an beiden Seiten offen und mit gußeisernen Deckeln, die durch Keile angezogen werden, verschlossen. Als Abdichtungsmaterial hat sich hierfür ein schnell bindender Gips sehr gut bewährt.

Für die Beschickung mit dem Reaktionsgemisch und für die Abführung der Flußsäuregase sind die Retorten mit mehreren Stutzen versehen. Die Retorten sind in Reihen nebeneinander eingemauert, u. zw. derart, daß auch die Stutzen nur wenig aus dem Mauerwerk herausragen. Die Bedienung wird durch diese Reihenanordnung außerordentlich vereinfacht; außerdem wird an Brennmaterial bedeutend gespart. Die Feuergase umspülen die Retorten ringsum. Die gitterartige Einmauerung läßt jedoch keine direkte Berührung mit der Stichflamme zu. Hierdurch wird die Lebensdauer der Retorten erheblich erhöht. Auch die Stellen, an denen sonst die Kondensation und leicht ein Angriff erfolgt, sind durch die zweckmäßige Führung der Feuergase geschützt.

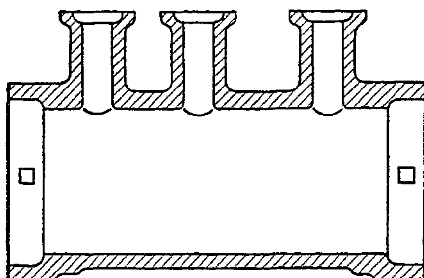


Abb. 233.
Liegende gußeiserne Flußsäureretorte.

Die Beschickung der Retorten mit den erforderlichen Mengen Flußspat und Schwefelsäure erfolgt aus einem Vormischer, der aus einem verbleiten, mit Deckel und kräftigem Rührwerke versehenen Zylinder besteht; in ihm werden die abgewogenen Mengen Flußspat und Schwefelsäure, die für eine Charge berechnet sind, zu einer homogenen Mischung durchgerührt. Der Zylinder wird in einer dicht über den Retorten laufenden Hängebahn eingehängt und fortbewegt; sein Inhalt wird nach Öffnen eines Hahnes durch einen Retortenstutzen in die vorgeheizte Retorte abgelassen.

Da die Deckel auf den beiden Stirnseiten der Retorten leicht herausgenommen werden können, ist das Ausbringen des Retortenrückstandes außerordentlich einfach. Der herausgestoßene Gips fällt in untergestellte Wagen, mit denen er auf die Halde oder zur Weiterverarbeitung abgefahren wird.

Die Kondensation der Flußsäuregase und -dämpfe erfolgt in Bleikühlern; das Kondensat wird in ausgebleiten Vorlagen aufgefangen.

Andere Verfahren gehen darauf hinaus, die Schwefelsäure durch Bisulfat zu ersetzen.

Das *D. R. P.* 302 278 will durch Zusatz indifferenter, fester Stoffe zu dem Gemisch von Bisulfat und Flußspat die an sich mangelhafte Umsetzung vervollständigen.

Die RÜTGERSWERKE (*D. R. P.* 306 567) wollen die Umsetzung mittels Bisulfats dadurch verbessern, daß sie dem Gemisch Stoffe zusetzen, die das Erstarren der Reaktionsmasse verhindern und die Reaktionstemperatur herabsetzen. Dieser Zustand soll schon dadurch erreicht werden, daß man Alkalibisulfat in wesentlich größeren Mengen, als dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht, anwendet.

Ein ähnliches Verfahren hat sich die *I. G.* durch *D. R. P.* 465 802 schützen lassen. Sie suspendiert den Flußspat in so viel überschüssiger Schwefelsäure, daß ein dünnflüssiger Brei entsteht und die Flußsäure bereits durch Einleiten von Wasserdampf ohne Anwendung äußerer Wärmezufuhr abgetrieben werden kann. Auch nach dem *D. R. P.* 282 913 von GIRSEWALD treibt man die Flußsäure aus dem Gemisch von Flußspat und Schwefelsäure unter Erhitzen und gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf aus.

Die Nachteile, die das periodische Abtreiben der Flußsäure mit sich bringt, haben die Industrie, besonders da, wo es sich um die Herstellung bedeutender Mengen Flußsäure handelt, veranlaßt, den Prozeß kontinuierlich zu gestalten. Die Bemühungen waren von durchschlagendem Erfolge gekrönt, und der größte Teil aller erzeugten Flußsäure wird heute im Großbetriebe nur noch in ununterbrochenem Gange hergestellt.

Der sehr nahe liegende Gedanke, Apparate in Art der bekannten Schaufeltrockner oder nach Art der THELEN-Pfannen anzuwenden, scheiterte wohl hauptsächlich an dem unvermeidlichen Vorhandensein von Stopfbüchsen, die auf die Dauer der Einwirkung der Flußsäuredämpfe nicht gewachsen waren. Aus diesem Grunde hat sich der Apparat von BISHOP nach *D. R. P.* 262 505 durchgesetzt und besonders geeignet erwiesen.

Der in Abb. 234 dargestellte Apparat besteht aus einem gußeisernen Drehrohr *6* von etwa 4 *m* Länge und 1 *m* Durchmesser, das vollständig von den gemauerten Heizzügen einer Feuerung *7* umgeben ist, u. zw. so, daß die heißeste Stelle beim Entleerungsende des Drehrohres liegt. Durch ein feststehendes, gut abgedichtetes Kopfende fließt das Gemenge von Flußspat und Säure, das in einem Mischgefäße *5* bereitet wird, dem Drehrohre zu. Durch die Drehung des Zylinders wird das Gemisch durcheinandergerührt und infolge geringer Heizung allmählich gegen das Entleerungsende hin gefördert. Hierbei wird es auf eine höhere Temperatur gebracht und dementsprechend die Gasentwicklung gleichmäßig gehalten.

Die Drehgeschwindigkeit des Zylinders wird so eingestellt, daß die Gasentwicklung beendigt ist, wenn das Gut das Entleerungsende erreicht hat. Die Entleerung des Sulfats, das durch das

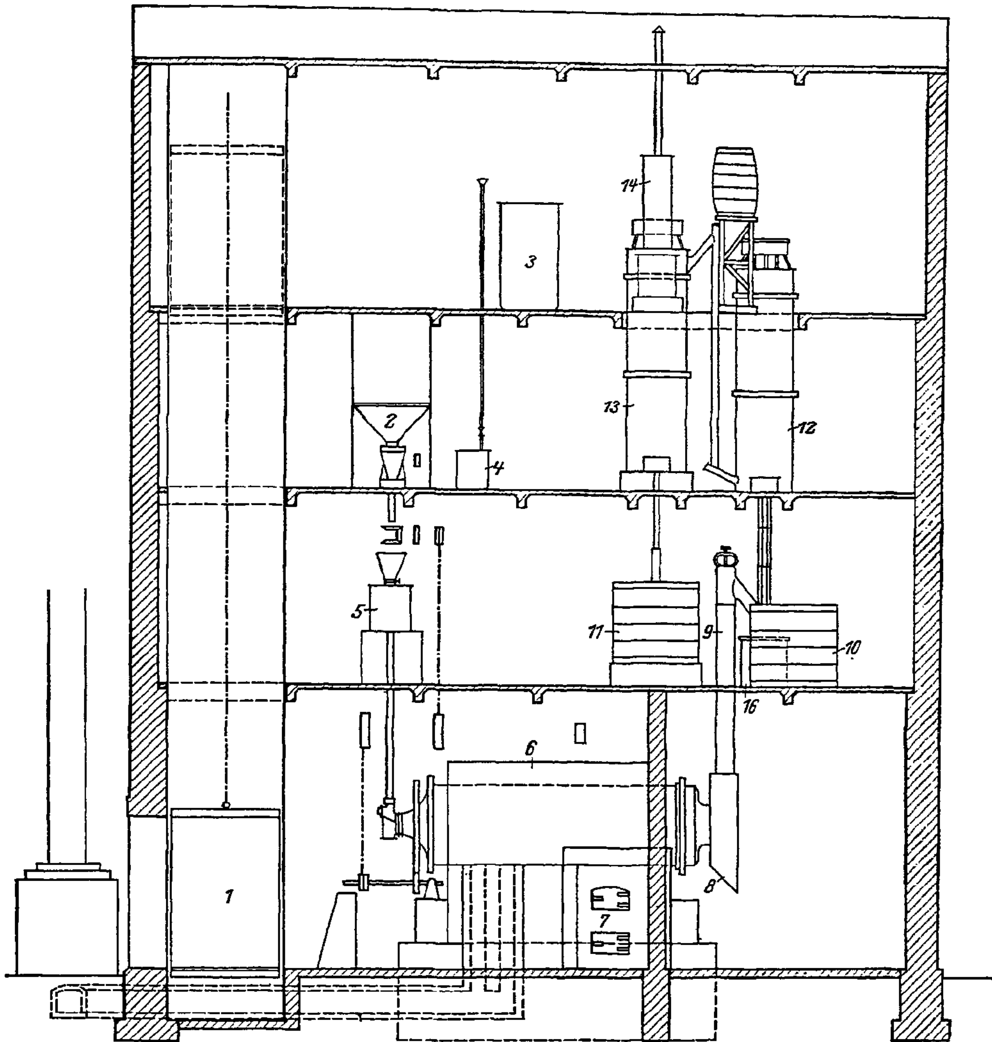


Abb. 234. Flußsäureanlage nach BISHOP.
1 Aufzug; *2* Flußspatmühle; *3* Behälter für H_2SO_4; *4* Meßgefäß für H_2SO_4; *5* Mischer; *6* Aufschlußtrommel; *7* Feuerung; *8* Austragklappe; *9* *HF*-Leitung; *10*, *11* Kühler; *12*, *13*, *14* Absorptionstürme.

dauernde Umschaufeln körnig bleibt, erfolgt periodisch. Die Temperatur innerhalb des Zylinders steigt von 120° am Einführungsende auf etwa 320°. Die Durchgangszeit einer Charge von etwa 75 *kg* Flußspat und 100 *kg* 99%iger H_2SO_4 beträgt etwa 3–4h.

Das Austragen des Gipses aus der Aufschlußtrommel *6* erfolgt durch eine durch Gegengewicht betätigte Austragsklappe *8*, die sich in dem Augenblicke kurz öffnet, wenn das darauf ruhende Gewicht des Gipses den Widerstand, der durch das Gegengewicht hervorgerufen wird, überwindet. Dieses Öffnen dauert nur sehr kurze Zeit und wiederholt sich periodisch. Ein Entweichen von Flußsäure kann nicht stattfinden, weil der Apparat etwas unter Unterdruck steht. Die hinter der Trommel *6* angeordnete Absorptionsanlage besteht aus zwei größeren Türmen *12* und *13* und dem darüberstehenden kleinen Turm *14*, der mit Wasser berieselt wird. Die abfließende *HF* von etwa 10% wird zur Berieselung von Turm *13* benutzt. Die hieraus abfließende *HF* zeigt 30–50%, wird auf den Turm *12* aufgegeben und hierin leicht auf 60–65%, bei kaltem Wetter sogar bis auf 75–80% gebracht. Kühler *10* kühlt die Säure von Turm *12*, Kühler *11* solche von Turm *13*. Es ist möglich, in dieser Apparatur auch ärmeren Flußspat von etwa 90% CaF_2 zu verarbeiten, ohne daß die Apparatur dadurch angegriffen wird.

Die hauptsächlichsten Vorteile des BISHOPschen kontinuierlichen Verfahrens gegenüber den periodisch arbeitenden Anlagen sind zusammengefaßt die folgenden: 1. Die Vermeidung fast jeder Handarbeit. 2. Kürzere Reaktionsdauer. 3. Gleich-

mäßige Gasentwicklung. 4. Körnige Beschaffenheit und bequemes Austragen der Rückstände. 5. Ersparnis an Brennmaterial.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Flußsäure in ununterbrochenem Betriebe hat sich die RHENANIA durch *D. R. P.* 355 524 schützen lassen. Man läßt die zur Zersetzung des Flußspates erforderliche Schwefelsäure durch feste Stoffe, wie z. B. wasserfreies Calciumsulfat, aufsaugen und führt dieses Gemisch zusammen mit dem Flußspat ununterbrochen einem Muffelofen mit mechanischem Rührwerke zu. Die erforderliche Reaktionstemperatur soll 200—300° betragen. Die Entfernung der Rückstände soll ununterbrochen und mechanisch erfolgen. Wieweit dieses Verfahren praktisch durchgeführt worden ist, ist bisher nicht bekannt geworden.

Aufbewahrung und Transport. Für kleine Flußsäuremengen werden meistens Guttaperchaflaschen verwendet, die mit einer abschraubbaren Klappe verschlossen sind. Nach W. C. HERAEUS (*Ztschr. angew. Chem.* 8, 434 [1895]) hinterläßt absolut reine, längere Zeit in Hartgummiflaschen aufbewahrte Flußsäure einen beträchtlichen Verdampfungsrückstand. Für analytische und wissenschaftliche Zwecke sind Flaschen aus Paraffin oder besser aus einer Mischung von Ceresin und Paraffin am geeignetsten. Den Verschluß bildet ein Paraffinstopfen, am zweckmäßigsten mit 2 Bohrungen.

Zum Versand technischer Flußsäure werden nahezu ausschließlich Bleigefäße oder homogen verbleite Eisengefäße angewendet. In neuerer Zeit werden zu diesem Zwecke vielfach auch Holzfässer benutzt, die im Inneren mit einer Schicht von Paraffin oder Harz überzogen sind. Zweckmäßiger ist es, die Faßdauben unter Druck oder im Vakuum mit geschmolzenem Paraffin zu imprägnieren und die Eisenbänder zu verbleien, um das Eisen bei Undichtwerden des Fasses gegen Angriff zu schützen.

Verwendung. Die Eigenschaft der Flußsäure, Kieselsäure unter Bildung des leichtflüchtigen Siliciumfluorids anzugreifen, wird zum Ätzen des Glases ausgenutzt. Reine Flußsäure dient zum Glattätzen, fluorammoniumhaltige zum Mattätzen (KNIGHT, *Chem. Ztrlbl.* **1906**, I, 314). Von derselben Fähigkeit macht man in der Eisengießerei Gebrauch, um Gußstücke von anhaftendem Sand zu reinigen, weiterhin, um Gestein aufzulockern, Tongefäßen größere Porosität zu verleihen. Mit Flußsäure behandelter Anthrazit kann zur Herstellung von Beleuchtungskohlen dienen (s. Elektrische Kohlen, Bd. IV, 372). Graphit wird mit Flußsäure gereinigt. In größeren Mengen dient Flußsäure zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Natriumsuperoxyd (HULIN, *D. R. P.* 132 090; *Verein, D. R. P.* 253 284). Ferner verwendet man sie als potentialerhöhenden Zusatz bei der Darstellung von Chloraten und Persulfaten (SIEMENS & HALSKE, *D. R. P.* 153 859; *Consortium* und E. MÜLLER, *D. R. P.* 155 805; E. MÜLLER und SCHELLHAAS, *Ztschr. Elektrochem.* **13**, 257). In großem Umfange braucht man Flußsäure ihrer antiseptischen Eigenschaften wegen. EFFRONT hat die Säure in die Spiritusfabrikation eingeführt, weil schon geringe Mengen (10 *g* 30%ige Flußsäure auf 1 *hl*) genügen, um Nebengärungen, die zur Bildung von Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w. führen, zu unterdrücken. Er hat ferner Flußsäure bei der Hefebereitung verwendet (*D. R. P.* 95412). In Deutschland hat sich das EFFRONTsche Verfahren nicht einbürgern können, weil die Säure die Metallgefäße angreift und die Landwirte die „Flußsäureschlempe" als dem Vieh schädlich zurückwiesen (vgl. Bd. I, 688). Über Verwendung in der Brauerei s. H. WILL und R. BRAUN, *Ztschr. ges. Brauw.* **27**, 521 [1904]. Verwendung in der Zuckerfabrikation s. F. VERBIESE, *Chem. Ztrlbl.* **1900**, I, 632; DEUSSEN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **44**, 428 [1905]. Die Hauptmenge der Flußsäure dient aber zur Herstellung von Fluoriden, insbesondere von synthetischem Kryolith und von Zinkfluorid.

Salze der Fluorwasserstoffsäure, Fluoride.

Aluminiumfluorid, AlF_3 (Bd. I, 273), fand geringfügige Verwendung in der Spiritusfabrikation zur Unterdrückung von Nebengärungen und in der Emaillefabrikation (Bd. IV, 411) zur Herstellung weißgetrübter Emaillen. Wichtiger ist sein Natriumfluorid-Doppelsalz, der Kryolith, $AlF_3 \cdot 3NaF$. Außer den in Bd. I, 274,

aufgeführten Herstellungsverfahren seien hier noch die Verfahren erwähnt, die sich die *I. G.* durch *D. R. P.* 443 007 [1927] und 460 902, 461 136 [1928] hat schützen lassen.

Als Ausgangsmaterial dienen die beim Aufschluß von Ton anfallenden Aluminiumsalzlösungen, denen Flußsäure und ein Alkalisalz in ganz bestimmten Mengen zugesetzt werden. Die entstehende Fluoraluminium-Fluoralkali-Doppelverbindung soll weniger Fluoralkali enthalten als der Kryolith.

THE GRASSELLI COMPANY, *D. R. P* 459 253 [1928], beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kryolith, das durch getrenntes Einleiten von Flußsäure und Ammoniak in ein Gemisch von Fluornatrium und dem Natriumsalz einer starken Mineralsäure gekennzeichnet ist. Für einen stets neutralen Reaktionsverlauf muß Sorge getragen werden.

Im Anschluß daran sei noch der künstliche Chiolith erwähnt, der 40% Fluornatrium und 60% Fluoraluminium enthält und in der Emailleindustrie (s. Emaille, Bd. IV, 411) benutzt wird. Von der *I. G.* wird er in den *D. R. P.* 453 408, 473 511 zur Herstellung von eisenfreiem Kryolith, s. o., gebraucht.

Ammoniumfluorid (Bd. I, 435). Das saure Salz $NH_4F \cdot HF$ wirkt als Desinfektionsmittel fast ebensogut wie Flußsäure. Es findet in der Spiritusfabrikation und in der Brauerei vielfach Verwendung, besonders zum Desinfizieren von Schläuchen und Leitungen (Flammol der MONTANA A. G., Strehla a. d. Elbe). Über seine Herstellung aus SiF_4 und NH_3 s. *Schw. P.* 118 958 der *I. G.*

Antimonfluorid s. Bd. I, 541.

Bariumfluorid s. Bd. II, 110.

Calciumfluorid s. Bd. III, 41.

Wirtschaftliches. Eingehende Angaben über die Produktion von Flußspat finden sich in der *Chemische Ind.* 51, 1086 [1928]. Darnach sind 1926 in Deutschland etwa 80 000 *t*, in Großbritannien etwa 36 000 *t* und in den Vereinigten Staaten 116 715 *t* produziert worden. In den Vereinigten Staaten wurden 1927 82,8% von der Stahlindustrie, 4% von Gießereien, 5,3% in der Glasindustrie, 3,4% für Emaille, 3,3% für Flußsäure u. s. w. verbraucht. Der Flußspat für die Stahlindustrie soll mindestens 85% CaF_2 und nicht über 5% SiO_2 enthalten, während der in der Emailleindustrie benutzte 95–98% CaF_2 und 1–2,5% SiO_2 haben soll. Die beste Sorte mit nicht über 1% SiO_2 wird zur Herstellung von *HF* benutzt (*Chem.-Ztg.* **1927**, 664).

Chromfluorid, CrF_3 (Bd. III, 420). Das Handelsprodukt ist ein grünes, luftbeständiges Pulver. Es enthält 4 *Mol.* H_2O und wird leicht von Wasser und Stärkelösungen aufgenommen. Beim Erhitzen wird es wasserfrei und schwer löslich. Durch die feste Form unterscheidet es sich vorteilhaft von anderen Chrombeizen (KOEPP & CO., *D. R. P.* 44493).

Kaliumfluorid, *KF*, schmeckt scharf salzig, reagiert alkalisch und zerfließt an der Luft. Dampft man eine Lösung ohne besondere Vorsicht ein, so erhält man das Salz mit 2 *Mol.* H_2O in langen Prismen, leicht löslich in Wasser. Zur Darstellung von Fluorkalium neutralisiert man Flußsäure mit Kaliumhydroxyd oder Pottasche oder glüht Kieselfluorkalium mit Erdalkalioxyden (*D. R. P.* 96226). Das Salz bildet mit 1 *Mol.*, 2 *Mol.* und 3 *Mol. HF* saure Salze, die keine Verwendung in der Technik haben.

Natriumfluorid, *NaF*, krystallisiert in Würfeln, bei Gegenwart von Soda in Oktaedern, welche bald wasserhell, bald opalescierend sind. Schmeckt weniger scharf als Kaliumfluorid und reagiert alkalisch. Es verknistert in der Hitze, schmilzt bei 993°, ist schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur flüchtig und siedet bei 1695° (ARNDT und VALASZ, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 16 [1924]). Es löst sich unter schwacher Kälteerzeugung sehr langsam in kaltem und nicht viel schneller in warmem Wasser. 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 4 Tl. Natriumfluorid. In Alkohol ist es nicht löslich.

Es entsteht durch Neutralisation von wässeriger Flußsäure mit Natriumhydroxyd oder -carbonat oder durch Glühen von Kieselfluornatrium mit einem Erdalkalioxyd (REICH, *D. R. P.* 96226 [1898]). Nach *D. R. P.* 110 250 [1900] von RICKMANN und RAPPE entsteht Natriumfluorid durch Erhitzen von Kieselfluornatrium mit Soda, während M. ULLMANN (*D. R. P.* 284 043) das Kieselfluornatrium mit heißer Sodalösung zersetzt und SiO_2 durch Filtration trennt. Siehe auch *A. P.* 1 382 165 [1919] von BISHOP sowie *A. P* 1 634 122 [1921] von STEVENSON. SCHUCH (*A.* **126**, 108 [1863]) empfiehlt die Gewinnung des Salzes aus Kryolith durch Behandeln des Minerals mit *konz.* Natronlauge, wobei Tonerde in Lösung geht, während schwerlösliches Natriumfluorid ausfällt. Die Krystalle werden in kochendem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man die geringen Mengen Tonerde durch Natriumsilicat aus, entfernt die Kieselsäure durch Einleiten von Kohlensäure, dampft das Filtrat bis zur Bildung einer Salzhaut ab und reinigt das Salz durch Umkrystallisieren. Man kann auch den Kryolith durch Kochen mit Natriumsilicat im Aluminiumsilicat und Fluornatrium zersetzen und die Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd von der Kieselsäure befreien.

Durch Zusammenschmelzen von Fluorcalcium mit Calciumcarbonat, Glaubersalz und Kohle und Auslaugen der Schmelze mit Wasser läßt sich nach JEAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **66**, 801 [1868]) Natriumfluorid erhalten. Nach dem *D. R. P.* 116 848 stellt man Natriumfluorid entsprechend folgenden Gleichungen dar:



$$2\,NaHSO_4 + CaF_2 = 2\,HF + CaSO_4 + Na_2SO_4;\quad 2\,HF + Na_2SO_4 = 2\,NaF + H_2SO_4.$$

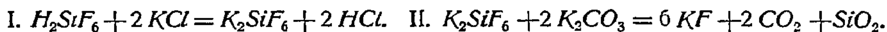
Zur Ausführung läßt man nach *D. R. P.* 116 848 (RIENECKER, SCHMEISSER) Natriumbisulfat auf Flußspat bei Rotglut einwirken und die entstandene Flußsäure sich mit der durch Auslaugen der Schmelze erhaltenen Sulfatlösung umsetzen. Da die Reaktion leicht nachläßt, sobald eine gewisse Menge HF abdestilliert ist, verwendet man nach dem *D. R. P.* 306 567 [1916) der RÜTGERSWERKE A. G. $NaHSO_4$ im Überschuß, damit die Reaktionsmasse dauernd flüssig bleibt. RHENANIA, VEREIN CHEM. FABR. A. G. mischt nach *D. R. P.* 355 524 [1918] Schwefelsäuremonohydrat mit Gips, fügt dann CaF_2 hinzu und erhitzt im Muffelofen mit mechanischem Rührwerk.

HULIN (*F. P.* 483 619 [1917]) sowie MILLS (*D. R. P.* 94849 [1896]) destillieren ein Gemisch von CaF_2 und $(NH_4)_2SO_4$ und setzen das verflüchtigte NH_4F mit $NaCl$ um, wobei also Salmiak als Nebenprodukt entsteht. Schließlich schlägt HOWARD (*A. P.* 1 464 990/1 [1922]) vor, $NaNO_3$-Lösung mit HF und NH_3 umzusetzen, wobei NaF auskrystallisiert. Die letzteren Verfahren dürften keinerlei technisches Interesse beanspruchen.

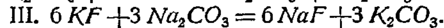
Die STICKSTOFFWERKE G. M. B. H. und E. HENE stellen nach *D. R. P.* 458 526 Natriumbifluorid bzw. Natriumfluorid her, indem sie Ammoniumbifluorid mit $NaCl$ und Wasser umsetzen.

Nach *Norw. P.* 43724 (*I. G.*) wird Alkalifluorid oder Alkalisilicofluorid in der Weise hergestellt, daß man kieselsäurereichen Flußspat in Gegenwart solcher Alkali- oder Erdalkalisalze, die schwerlösliche Fluoride bilden, mit Salzsäure oder anderen leichtlösliche Calciumsalze bildenden Säuren aufschließt. Der Kalk geht als Calciumsalz in Lösung, während ein schwerlösliches Alkalisilicofluorid entsteht, das mit Alkalien in Alkalifluorid umgewandelt wird.

Ein besonders reines und kieselsäurefreies Fluornatrium erhält man nach SIEGEL (*A. P.* 1 581 819) aus unreiner Flußsäure bzw. Kieselflußsäure, indem man zuerst Kieselfluorkalium (I) und weiter durch Kochung mit einer Pottaschelösung das leichtlösliche Fluorkalium (II) herstellt, das sich von der ausgeschiedenen Kieselsäure leicht trennen läßt. Aus der Fluorkaliumlösung fällt man mittels Soda das schwerlösliche Fluornatrium (III) aus. Nach dem Verfahren kann aus einem minderwertigen Kaliumsalz wertvolle reine Pottasche nebenbei gewonnen werden.



$$\text{I. } H_2SiF_6 + 2\,KCl = K_2SiF_6 + 2\,HCl.\quad \text{II. } K_2SiF_6 + 2\,K_2CO_3 = 6\,KF + 2\,CO_2 + SiO_2.$$



$$\text{III. } 6\,KF + 3\,Na_2CO_3 = 6\,NaF + 3\,K_2CO_3.$$

Für die technische Herstellung dürfte wohl heute die Umsetzung von Flußsäure mit Soda in erster Linie in Betracht kommen. Das Verfahren ist von A. E. J. MÜLLER (*Chem.-Ztg.* **1928**, 5) eingehend beschrieben. Erwähnt sei hier nur, daß die Reaktionsmasse am Schluß schwach alkalisch sein muß, damit das saure Natriumfluorid sowie Na_2SiF_6 zersetzt werden. Das Filtrieren erfolgt in Filterpressen. Natriumfluorid findet in der Emailleindustrie eine des hohen Preises wegen geringfügige Verwendung. Große Bedeutung hat es für die Konservierung des Holzes (vgl. Holzkonservierung). Neuerdings wird es auch als Konservierungs- und als Füll- bzw. Bindemittel für Leim, Kleister- und Klebemittel empfohlen (RASSER, *Kunststoffe* **15**, 151).

Saures Natriumfluorid, $NaF \cdot HF$, bildet farblose, rhomboedrische Krystalle von saurem Geschmack. Zur Darstellung läßt man die Lösung der Bestandteile in Wasser freiwillig verdunsten.

Zinkfluorid, ZnF_2, krystallisiert in farblosen durchsichtigen Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. Es entsteht durch Behandlung von Zinkcarbonat mit Flußsäure. Mit 4 *Mol.* H_2O bildet Zinkfluorid kleine weiße Krystalle oder einen weißen Niederschlag, löslich in Wasser. Zur Darstellung schmilzt man 1 Tl. gepulverten Flußspat mit 1,5 Tl. Pottasche, laugt die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser aus und fällt das Filtrat mit einer Lösung von 4 Tl. Zinkvitriol in 4 Tl. Wasser. Zinkfluorid dient zum Imprägnieren von Bauhölzern, Telegraphenmasten u. s. w.

Analytisches. Qualitativ weist man Fluoride unter Verwendung eines Blei- oder Platintiegels mittels *konz.* Schwefelsäure nach, welche Fluorwasserstoff freimacht, den man auf Glas einwirken läßt. Führt man die Reaktion in einem Reagensglas aus, so entsteht SiF_4, das durch Wasser unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt wird.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung wird das Fluor in Calciumfluorid oder Siliciumfluorid übergeführt. Das SiF_4 läßt sich auch nach Umwandlung in H_2SiF_6 maßanalytisch bestimmen. Über Einzelheiten und weitere Methoden s. Fluor in GMELINS Handbuch.

Borfluorwasserstoffsäure (s. Borsäure, Bd. **II**, 542). Eine Darstellungsmethode für Borfluorwasserstoffsäure über Fluorcalcium und Schwefelsäure ist von MEYERHOFER (*E. P.* 222 836 [1924]) beschrieben. Vgl. auch F. FISCHER und THIELE (*Ztschr. anorgan. Chem.* **67**, 304 [1910]).

Borfluornatrium, gemischt mit Natriumbisulfat, wird unter dem Namen Pyricit von ROSENZWEIG & BAUMANN, Cassel, als Desinfektionsmittel für die Schlachthofpraxis empfohlen.

Borfluorkalium (GEBR. SIEMENS & Co., Berlin, *D. R. P.* 279 011) soll in der Porzellan- und Emailleindustrie Verwendung finden.

Kieselfluorwasserstoffsäure, Silicofluorwasserstoffsäure. Siliciumfluorid reagiert mit wasserfreier Flußsäure nur bei Gegenwart von Wasser. Wasserfreie H_2SiF_6 ist nicht bekannt, da schon bei niederer Temperatur eine teilweise Dissoziation in $2\,HF+SiF_4$ eintritt. Die wässerige Lösung enthält keine freie *HF*. Praktisch kommt nur eine wässerige Lösung zur Verwendung. Diese reagiert und schmeckt sauer. Sie kann in Glasgefäßen aufbewahrt werden, da sie diese nicht angreift. Verdünnte Lösungen lassen sich bis zu einem Gehalt von 13,3% konzentrieren und sind dann unzersetzt destillierbar. Konzentriertere Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen bei gewöhnlichem Druck, indem sich der Dampf mit Siliciumfluorid, die Flüssigkeit mit Fluorwasserstoff anreichert. Destilliert man aber die technische Säure, die meist 25–30% H_2SiF_6 enthält, im Vakuum, so läßt sich, wie C. A. JACOBSON (*Journ. physical Chem.* 27, 577) fand, eine Säure von 60,9% H_2SiF_6 erhalten. Eine Säure von 30,2% H_2SiF_6 siedet bei 108,5° und 720 *mm* (E. BAUER, *B.* **36**, 4214 [1903]). Beim Abkühlen *konz.* Lösungen scheiden sich krystallinische Hydrate ab.

Darstellung. Im kleinen stellt man Kieselfluorwasserstoffsäure durch Auflösen von Kieselsäure in Flußsäure her, oder man setzt zu einem getrockneten Gemisch von Flußspat und Sand (Glas, Feuerstein) 6–8 Tl. *konz.* Schwefelsäure zu, erhitzt und leitet das entweichende Siliciumfluorid in 60° warmes Wasser, mit dem es sich unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure und gallertartiger Kieselsäure umsetzt. In der Technik gewinnt man Kieselfluorwasserstoffsäure ausschließlich als Nebenprodukt bei der Superphosphatfabrikation (Bd. **IV**, 47), indem man die aus den Aufschlußkammern entweichenden Gase, hauptsächlich Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff, in einfachen Absorptionsanlagen auffängt.

Verwendung. Die Säure findet ausgedehnte Anwendung in der Bierbrauerei als Desinfektionsmittel. Im Handel befindet sich die Kieselfluorwasserstoffsäure unter verschiedenen Phantasienamen, von denen die bekanntesten, die Präparate „Montanin“ und „Keramyl“, genannt werden sollen. Beide sind Lösungen von H_2SiF_6 in Wasser und werden als 1–2%ige Lösungen angewendet. Diese genügen, um in allen Fällen der Braupraxis eine vollständige Desinfektion zu erzielen. Die Präparate sind geeignet zur Desinfektion von Kupfer- und Messinggefäßen, nicht für Eisen, Zink und Zinn, da diese Metalle von der freien H_2SiF_6 stark angegriffen werden (PRIOR, *Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 195; Allgemeine Zeitschr. f. Bierbrauerei und Malzfabrikation **1909**, 354).

Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure, Silicofluoride.

Man kennt nur neutrale Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure. Sie entstehen beim Auflösen von Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten in der wässerigen Lösung der Säure. Das Absättigen darf jedoch nicht ganz vollständig sein, da die Salze leicht Hydrolyse unter Abscheidung von Kieselsäure erleiden. Die meisten Salze sind gut krystallisiert und mit Ausnahme der *K*-, *Na*-, *Ba*-, *Rb*-, *Cs*-Salze in Wasser leicht löslich. Die genannten Silicofluoride sind in Alkohol ganz unlöslich. Alle Silicofluoride verlieren beim Glühen Siliciumfluorid, während Metallfluorid zurückbleibt. Alkalihydroxyde und -carbonate zersetzten die Silicofluoride schon in der Kälte unter Ausscheidung hydratischer Kieselsäure.

Aluminiumsilicofluorid, $Al_2(SiF_6)_3$, weiße, in Wasser unlösliche Verbindung. Sie entsteht bei der Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf Tonerde. Überschüssige Tonerde scheidet Kieselsäure ab.

Ammoniumsilicofluorid, $(NH_4)_2SiF_6$, leicht löslich in Wasser, krystallisiert aus Lösungen, welche überschüssige Flußsäure und Ammoniumfluorid enthalten, in Oktaedern oder in hexagonalen Tafeln. Das oktaedrische Salz ist beständig.

Chromsilicofluorid, grüne zerfließliche Masse, wurde als Beize vorgeschlagen.

Kaliumsilicofluorid, K_2SiF_6, mikroskopischer irisierender Niederschlag, welcher auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure zu einem Kaliumsalz entsteht, löslich in 833 Tl. Wasser bei 17,5°, in 104 Tl. heißem Wasser, in starkem Alkohol praktisch unlöslich. Beim Erhitzen gibt das Salz Siliciumtetrafluorid ab und schmilzt; jedoch ist die Zersetzung selbst bei hoher Temperatur unvollständig. Es dient zur Herstellung des Siliciums.

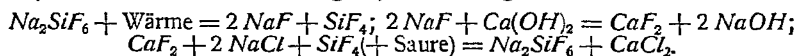
Magnesiumsilicofluorid, $MgSiF_6 + H_2O$, hexagonale Rhomboeder, an der Luft verwitternd, löslich in 1,52 Tl. kaltem Wasser. Aus der stark sauren Flüssigkeit scheidet sich beim Erwärmen Kieselsäure ab, die jedoch beim Erkalten wieder gelöst wird. Das Salz findet ausgedehnte Anwendung zum Wasserdichtmachen des Zements („Fluatieren") unter dem Namen „KESSLERsches Magnesiumfluat". Kommt die Fluatlösung, die auch die Bezeichnung Lithurin (*Chem.-Ztg.* **1928**, 658) trägt, mit dem Kalk des Zementmörtels in Berührung, so entstehen Calciumfluorid und Kieselsäure, die beide in Wasser unlöslich sind und in feinster Verteilung die Poren des Mörtels verstopfen. Das Fluatieren eignet sich besonders gut für Zementrohre; es erhöht deren Härte und Festigkeit. Auch zur Koagulation von Kautschukmilch wurde es neuerdings verwendet (*Chem. Ind.* **1929**, 246).

Natriumsilicofluorid, Na_2SiF_6, entsteht als gallertartiger bzw. krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure zu nicht zu verdünnten Natriumsalzlösungen und ist etwas leichter löslich als das Kaliumsalz, u. zw. in der Kälte in 153 Tl. Wasser, in der Wärme in 40,66 Tl. Das Salz wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Superphosphat gewonnen, und seine technische Herstellung und Verwendung ist im Bd. **IV**, 74, eingehend beschrieben. Nachgetragen sei hier noch, daß es als Bleichmittel in Wäschereien, zur Herstellung von Milchglas in Amerika ausgedehnte Verwendung findet. Im Jahre 1925 wurden in Amerika etwa 3000 *t* verbraucht, wovon etwa die Hälfte eingeführt wurde. Benutzt wird es ferner als Koagulationsmittel für Kautschuk (*Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 321)

Zinksilicofluorid, $ZnSiF_6 + 6\,H_2O$, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche hexagonale, rhomboedrische Säulen. Wird ebenfalls zum „Fluatieren" des Zements angewendet.

Ein größerer Ausblick für die technische Verwertung der Silicofluoride bietet sich durch die umfangreichen Arbeiten von BUCHNER und MAYERHOFER, die in einer Reihe von Patenten niedergelegt sind (*E. P.* 222 838, 226 491, 265 880 269 491 u. a.) und worüber W. SIEGEL (*Chem.-Ztg.* **1929**, 145) einiges veröffentlicht hat

Der Hauptgegenstand dieser Verfahren ist die Herstellung von Ätznatron bzw. Soda (s. Natriumverbindungen) nach folgenden Reaktionen:



$$Na_2SiF_6 + \text{Wärme} = 2\,NaF + SiF_4;\ 2\,NaF + Ca(OH)_2 = CaF_2 + 2\,NaOH;$$
$$CaF_2 + 2\,NaCl + SiF_4 (+ \text{Saure}) = Na_2SiF_6 + CaCl_2.$$

Die Verfahren, die bezüglich Kieselfluornatrium einen Kreisprozeß darstellen, haben den Vorzug, in chemisch sehr einfacher Weise Ätznatron bzw. Soda zu liefern. Die außerordentlichen apparaturtechnischen Schwierigkeiten des Verfahrens sollen jetzt überwunden sein. Das Verfahren wird von der RING-GESELLSCHAFT CHEMISCHER UNTERNEHMUNGEN, Seelze, ausgeführt.

Erwähnt sei ferner noch, daß Kieselflußsäuresalze, besonders das Natriumsalz und ev. auch das Bariumsalz (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1437; **1927**, II, 1197), neuerdings eine sehr große Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel (s. d.) finden, daß aber das meist benutzte Natriumsalz giftig ist (*Chem.-Ztg.* **1925**, 806).

Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Fluor. 1926. Natrium 1928.

A. Schloss (Patek).

Flüssigkeitskontrollapparate dienen zur beständigen Beobachtung von Flüssigkeiten, besonders von strömenden. In offenen Leitungen werden diese in gleicher Weise kontrolliert wie in stehenden Gefäßen, also durch Thermometer, Aräometer, Polarimeter, Interferometer, Schaugläser u. s. w. Für geschlossene Leitungen werden Glasrohre, Glasscheiben, Meßstutzen od. dgl. vorgesehen. Speziell zur

Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit dienen Drosselungen mit Kenntlichmachung der hierdurch hervorgerufenen Druckdifferenz, wie bei den Stauscheiben, dem „Hahnmesser RABE", in offenen Leitungen Wandlöcher, Schlitze, Siebe in den Wänden, wobei die Anstauhöhe das Kennzeichen der Flüssigkeitsmenge abgibt. Die Anstauhöhe wird direkt beobachtet oder aus der Höhe der Wandlöcher geschlossen, welche die Flüssigkeit als Strahlen abgeben. Mitunter begnügt man sich mit einem seitlich abgeschalteten, nach oben ragenden Stutzen, welcher wie ein Springbrunnen einen Strahl ergibt, dessen Höhe an einem dahinter angebrachten Maßstab abgelesen wird.

Der „Flüssigkeitskontrollapparat RABE" (*D. R. P.* 273 693) (Abb. 235) besteht aus einem Gefäß *A* mit dem Zulaufstutzen *B* und dem Ablaufstutzen *C*, wovon der erstere mit dem graduierten Glasrohr *D* verbunden ist, welches durch den Wandschlitz *F* die Flüssigkeit entsprechend ihrer Menge anstaut. Die Glocke *E* deckt den Apparat nach außen hin ab. Der „Flüssigkeitskontrollapparat RABE" weist keinerlei Reibungsteile auf und gibt daher sehr große Genauigkeit bei der Ablesung. Das Meßrohr *D* kann ohne Betriebsunterbrechung umgetauscht werden. Der Apparat ist nur zu verwenden, wenn der Ablauf *C* sich in eine offene Leitung oder einen Behälter ergießt. Der Apparat wird in Metall und in Steinzeug ausgeführt.

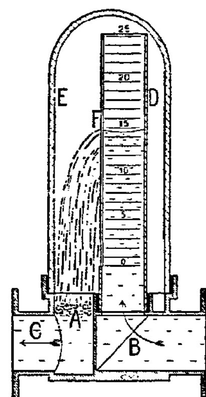


Abb. 235. Flüssigkeitskontrollapparat.

Für geschlossene Leitungen werden Schwebekörper gebraucht, die sich in konischen Rohrteilen verschieben oder Schlitze oder Siebe mehr oder weniger verdecken. Hierauf beruhen die „Düsenregler" (s. Bd. **IV**, 97), Citometer (s. Bd. **III**, 439), „Meßhähne RABE". Hierher kann man auch mehrere der unter Dampfmesser, Bd. **III**, 537, besprochenen Apparate rechnen.

Der GREFE-Durchflußmesser verwendet einen durch die Achse geführten Schwebekörper, dessen Aufsatzrohr über einer Skala sich bewegt. Auf der Skala kommt die Durchgangsmenge unmittelbar zur Anzeige. Der „Rotameter" benutzt einen durch die Strömung in Drehung versetzten Schwimmer, der unmittelbar über der Skala spielt. Die Kontrollapparate mit Schwimmkörpern können zur Messung beliebig großer Mengen verwendet werden, wenn sie in eine Umlaufleitung eingeschaltet und diese und die Hauptleitung mit entsprechenden Drosselungen versehen werden. Es geht dann nämlich ein der Hauptmenge proportionaler Teil durch den Meßapparat.

Für die Kontrolle von Kondenstöpfen benutzt man durch Glasscheiben abgeschlossene Staudämme und Zickzackwege, wodurch die mitgerissenen Dampfbläschen sichtbar gemacht werden. ECKARDT, Stuttgart, stellt solche Kondenstopfkontrollapparate her. Handelt es sich um äußerst geringe Flüssigkeitsmengen, so bedient man sich eingeschalteter Tropfgläser, die besonders für die Ölzuführung gebraucht werden. Auch kann aus der Zumischung von Luft oder Gas in Bläschenform ein Schluß auf die Durchgangsmenge gezogen werden. Ferner gibt die Beobachtung der Breite eines Flüssigkeitsstrahles ein Maß ab. Wird er geneigt oder waagerecht in einen Behälter eingeführt, so läßt sich aus der Höhe oder Länge des Sprunges die Flüssigkeitsmenge berechnen. Von der Beschreibung der einzelnen hierauf basierenden Kontrollapparate muß abgesehen werden. *H. Rabe.*

Foligan (DR. HENNING, Berlin) ist ein nach *D. R. P.* 260 481 gereinigter Extrakt aus frischen Blättern der Pomeranze, der außerdem Hesperidin, Stachydrin, Cholin und Basen enthält. Tabletten aus graugelbem Pulver, von süßlichem und erfrischendem Geschmack. Anwendung als Sedativum. *Dohrn.*

Fonabisit (KREWEL & CO, Köln a. Rh.) nach DR. VOLKMAR ist 10%ige Lösung von Formaldehydnatriumbisulfit. Anwendung bei Gicht. Ampullen zu 5 cm^3. *Dohrn.*

Fond IV und V (*Ciba*) sind Farbstoffe für Chromleder. *Ristenpart.*

Forbes Metall ist eine für Kunstguß verwendete Legierung aus 46,5% Kupfer und 53,5% Zink (s. Messing). *E. H. Schulz.*

Formaldehyd, Methanal, Oxomethan, Ameisensäurealdehyd, $HCHO$, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein stechend riechendes Gas, das sich bei starker Abkühlung zu einer Flüssigkeit (D^{-20} 0,815; D^{-80} 0,917; *Kp* −21°; *Schmelzp.* −92°) verdichten läßt. Verbrennungswärme für gasförmigen Formaldehyd (bei konstantem

Vol.): $CH_2O + O_2 = H_2O_{fl} + CO_2 + 134{,}1$ *Cal.*[1] Hieraus berechnet sich die Bildungswärme wie folgt: $C_{Diamant} + {}^1/_2 O_2 + H_2 = CH_2O_{Gas} + 27{,}8 \pm 0{,}1$ *Cal.* (bei konstantem *Vol.*). Die katalytische Zersetzung von Formaldehyd bzw. Formaldehydlösungen wurde von E. Müller[2] und Tropsch und Roelen[3] untersucht, die thermische Zersetzung von Marshall und Stedman[4] und Medvedev und Robinson[5]. Trautz und Ufer[6] haben die Polymerisationsgeschwindigkeit des monomeren Formaldehydgases bei Zimmertemperatur gemessen. Durch geringe Mengen Wasser wird die relativ geringfügige Polymerisation außerordentlich beschleunigt. *100 g Wasser lösen etwa 50 g* Formaldehyd. Die folgende[7] Tabelle I enthält die *spez. Gew.* wässeriger Formaldehydlösungen

Tabelle I.
Spezifische Gewichte wässeriger Formaldehydlösungen bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°.

Spez. Gew.	*g* CH_2O in 100 *g*	*g* CH_2O in 100 *cm³*	*Spez. Gew.*	*g* CH_2O in 100 *g*	*g* CH_2O in 100 *cm³*
1,000	0,5	0,5	1,065	21,4	22,8
1,005	2,1	2,1	1,070	23,0	24,6
1,010	3,7	3,8	1,075	24,6	26,5
1,015	5,4	5,4	1,080	26,2	28,3
1,020	7,0	7,1	1,085	27,8	30,1
1,025	8,6	8,8	1,090	29,3	32,0
1,030	10,2	10,5	1,095	30,9	33,8
1.035	11,8	12,2	1,100	32,5	35,7
1,040	13,4	14,0	1,105	34,0	37,6
1,045	15,0	15,7	1,110	35,6	39,5
1,050	16,7	17,5	1,115	37,2	41,4
1,055	18,2	19,3	1,120	38,7	43,4
1,060	19,8	21,0	1,125	40,3	45,3

bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°. Über den Dampfdruck des Formaldehyds bzw. die Partialdampfdrucke des Formaldehyds in wässerigen Lösungen siehe Mali und Ghosh[8] und Ledbury und Blair[9]. Über den Verlauf der Destillation wässeriger Lösungen von Formaldehyd liegen zum Teil ziemlich stark voneinander abweichende Ergebnisse vor, die durch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen in bezug auf Hydratation und Polymerisationsgrad des Formaldehyds erklärbar sind. Ledbury und Blair fanden (l. c.), abweichend von den Ergebnissen älterer Untersuchungen von Auerbach[10] und Gibson und Wilkinson[11], daß eine etwa 30%ige Formaldehydlösung sich annähernd wie ein konstant siedendes Gemisch mit Minimumsiedepunkt verhält; bei der Destillation von Lösungen unterhalb dieser Konzentration ist das Destillat jederzeit konzentrierter als die zurückbleibende Lösung, während Lösungen mit mehr als etwa 30% Formaldehydgehalt umgekehrt jederzeit konzentrierter sind als ihre Destillate. Nach Gibson und Wilkinson liegt die charakteristische Grenzkonzentration bei 8% Formaldehydgehalt. Zimmerli[12] konnte durch Destillation mit einer guten Kolonne und unter ausreichender Rückkühlung aus 16—18 volumproz. methanolhaltigen Formaldehydlösungen handelsübliche Formaldehydlösungen erhalten; auch die schwachen, etwa 1%igen Fraktionen ließen sich konzentrieren, derart, daß die zurückbleibende Flüssigkeit selbst beim Erhitzen keinen Formaldehydgeruch mehr aufwies. Bei genügend weitgehendem Eindampfen *konz.* wässeriger Formaldehydlösungen scheidet sich Paraformaldehyd breiartig bzw. in fester Form ab[13]. In er-

[1] v. Wartenberg und Lerner-Steinberg, *Ztschr. angew. Chem.* 38, 591 [1925]; vgl. auch v. Weinberg, *B.* 53, 1347 [1920]. — [2] *B.* 54, 3214 [1921]; *Ztschr. physikal. Chem.* **107**, 347 [1923]; *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 41 [1925]. — [3] Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 7, 25 [1925]. — [4] Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 17, II, 53 [1913]. — [5] Transact. Krapov Inst. Chem. 4, 117 [1925]; Rev. Prod. Chim. 29, 559 [1926]. — [6] *Journ. prakt. Chem.* [2] **113**, 105 [1926]. — [7] Interpoliert auf Grund von Messungen von Auerbach und Barschall (*Arbb. Gesundheitsamt* 22, 584 [1905]. — [8] Quart. J. Ind. Chem. Soc. **1**, 37 [1924]. — [9] *Journ. chem. Soc. London* **127**, 26, 2832 [1925], sowie Special Report Nr. 1, Chemistry Research: The Production of Formaldehyde by Oxydation of Hydrocarbons. London 1927. — [10] *Arbb. Gesundheitsamt* 22, 584 [1905]. — [11] *Journ. Amer. chem. Soc.* 43, 695 [1921]. — [12] *Ind. engin. Chem.* 19. 524 [1927]; vgl. *A. P.* 1 662 179 [1928]. — [13] Vgl. *E. P.* 267 768 [1926] der *I. G.* (Gewinnung *konz.* Lösungen von Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd aus den Reaktionsgasen der Methanoldehydrogenisation).

höhtem Maße tritt dies bei der Vakuumdestillation von wässerigen Formaldehydlösungen ein; bei der Destillation unter Druck gelingt es, Formaldehyd im Destillat in gleicher oder sogar höherer Konzentration als in der ursprünglichen Lösung zu erhalten (vgl. auch LEDBURY und BLAIR, l. c.), derart, daß z. B. Lösungen niedriger Konzentration Destillate von einer Konzentration bis zu 40% liefern.

Wässerige Formaldehydlösungen trüben sich, besonders bei niedriger Temperatur, im Laufe der Zeit infolge der Bildung von Polymerisationsprodukten, insbesondere von Paraformaldehyd. Diese Erscheinung wird durch die Anwesenheit von Methanol hintangehalten. Aus diesem Grunde wird den handelsüblichen Formaldehydlösungen meist Methanol zugesetzt. Die wichtigsten Handelssorten sind: sog. 40volumproz. (d. h. 40 *g* Formaldehyd in 100 *cm*³ Lösung enthaltende, rund 37gewichtsproz.) Ware, die im Sommer etwa 7—10, im Winter 11—13 *Gew.-%* Methanol enthält; 30gewichtsproz. (= 32,75 „volumproz.") Ware, methanolfrei; 35 gewichtsproz. methanolhaltige Pharmakopöeware. Für Sonderzwecke können auch methanolfreie Formaldehydlösungen höherer Konzentration hergestellt werden. Die Bezeichnungen Formalin und Formol sind eingetragene Schutzmarken von *Schering* bzw. *M. L. B.* für 40volumproz. Formaldehyd. Das *spez. Gew.* D_{15}^{15} methanolhaltiger Formaldehydlösungen verschiedener Konzentration in Abhängigkeit vom Methanolgehalt zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

Spezifisches Gewicht (D_{15}^{15}) methanolhaltiger Formaldehydlösungen[1].

Methanol %	Formaldehyd in Prozenten 10	12	14	16	18	20	22	24
0	1,0313	0376	0438	0501	0563	0626	0689	0751
2	0273	0335	0397	0459	0521	0583	0644	0706
4	0235	0297	0358	0419	0481	0542	0603	0664
6	0198	0258	0318	0378	0438	0498	0558	0618
8	0162	0 22	0281	0340	0399	0458	0517	0576
10	0128	0187	0245	0303	0361	0419	0477	0535
12	0095	0153	0210	0266	0323	0380	0436	0493
14				0229	0285	0340	0396	0451
16					0247	0301	0355	0409
18						0262	0315	0368
20						0223	0274	0325

Methanol %	Formaldehyd in Prozenten 26	28	30	32	34	36	38	40
0	1,0814	0877	0940	1003	1066	1128		
2	0768	0830	0892	0953	1015	1077		
4	0725	0786	0847	0908	0969	1030		
6	0678	0739	0799	0860	0921	0983	1045	
8	0636	0695	0755	0815	0875	0935	0996	1058
10	0593	0652	0711	0770	0829	0888	0947	1006
12	0550	0607	0664	0721	0779	0836	0894	0952
14	0507	0562	0618	0674	0730	0787	0843	0899
16	0464	0518	0573	0628	0684	0740	0796	0852
18	0421	0474	0527	0580	0635	0691	0747	
20	0377	0429	0481	0534	0587	0641	0695	

Geschichtliches. Nachdem BUTLEROW (*A.* **111**, 242) 1859 aus Silberacetat und Methylenjodid „Dioxymethylen" (= Paraformaldehyd) erhalten hatte, wurde die Bildung von Formaldehyd aus Methanol an einer glühenden Platinspirale 1867 von A. W. v. HOFMANN[2] beobachtet. TOLLENS[3] und LÖW[4] verbesserten das Verfahren der Formaldehyddarstellung weiter, insbesondere durch Einführung des Kupfers als Katalysator. Reiner Formaldehyd wurde zuerst 1892 von KEKULÉ[5] hergestellt. Die technische Gewinnung wurde, zunächst in kleinerem Umfange, 1889 in der Fabrik von MERKLIN & LÖSEKANN, Linden bei Hannover, auf Grund einer Anregung von Y. SCHWARTZ aufgenommen; man arbeitete mit Kupferdrahtnetzspiralen, durch die in Methanol tauchende Glasstäbe hindurchgingen. Später wurde die Apparatur verbessert durch TRILLAT[6] (dessen Verfahren aber wohl technisch

---

[1] Auf Grund von im Laboratorium der HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A.-G. ausgeführten Messungen. Vgl. auch MAUE, *Pharmaz. Ztg.* **63**, 197 [1918]; GRADENWITZ, *Pharmaz. Ztg.* **63**, 241 [1918]; *Ztschr. Unters. Nahrungs-Genußmittel* **35**, 241 [1918]. — [2] *Proceed. Roy. Soc. London* **16**, 156 [1867]; *B.* **1**, 201 [1868]; 2, 152 [1869]. — [3] *B.* **15**, 1630 [1882]; **16**, 917 [1883]; **19**, 2133 [1886]. — [4] *Journ. prakt. Chem.* [2] 33, 322 [1886]. — [5] *B.* 25, 2435 [1895]. — [6] *D. R. P.* 55176 [1889].

nie ausgeführt wurde), durch HEMPEL, der Ende des 19. Jahrhunderts die Formaldehydfabrikation in mehreren deutschen und russischen Holzverkohlungen einrichtete, durch KLAR und SCHULZE[1], welche insbesondere die Bedeutung der richtigen Regelung des Mischungsverhältnisses Methanol : Luft erkannten, und vor allem durch ORLOFF[2], der um 1908 nicht nur wichtige apparative Verbesserungen einführte (Rektifizierkolonne, Zündpillen), sondern auch durch gründliche experimentelle Arbeiten zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes beigetragen hat. Weitere apparative Fortschritte lassen die Formaldehydgewinnungsanlagen der Firma F. H. MEYER, Hannover-Hainholz, und von DR. C. O. GASSNER, Berlin, erkennen (s. weiter unten).

Gewinnung. Die Herstellung von Formaldehyd erfolgt auch heute noch praktisch fast ausschließlich durch Überleiten eines Gemisches von Methanoldampf mit Luft über erhitzte Katalysatoren. Verlauf und Bedingungen dieser Reaktion sind durch zahlreiche Untersuchungen[3], von denen insbesondere diejenigen von ORLOFF und von PLASCHKE hervorzuheben sind, einigermaßen aufgeklärt worden. In Abwesenheit von Luft bzw. von Sauerstoff, also z. B. im Stickstoffstrom, verläuft die Formaldehydbildung aus Methanol im Sinne eines Gleichgewichts $CH_3 \cdot OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2$, u. zw. endotherm, wobei allerdings infolge Unwirksamwerdens des Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit bald zum Stillstand kommt. In Gegenwart von Sauerstoff, also unter den Bedingungen des technischen Verfahrens, ist der Vorgang der Formaldehydbildung exotherm, so daß die freiwerdende Wärme zur Aufrechterhaltung des einmal eingeleiteten Prozesses der Dehydrogenisation ausreicht. Der zugeführte Sauerstoff hat im wesentlichen die Aufgabe, das als Katalysator dienende Metall fortwährend in das entsprechende Oxyd überzuführen, das seinerseits fortwährend wieder durch den bei der Reaktion freiwerdenden Wasserstoff zum Metall reduziert wird (ein Teil des Wasserstoffs wird dabei durch den Sauerstoff verbrannt). Neben der Hauptreaktion nach oben angeführter Gleichung können sich verschiedene Nebenreaktionen abspielen, vor allem auch ein Zerfall eines Teiles des Formaldehyds in Wasserstoff und Kohlenoxyd nach der Gleichung $CH_2O = CO + H_2$. Bei dem technischen Prozeß muß die Reaktion so geleitet werden, daß dieser unerwünschte Zerfall möglichst vermieden wird. Die bei der Haupt- und Nebenreaktion gebildeten Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd werden zum Teil in Kohlendioxyd und Wasser übergeführt, welch letzteres zusammen mit dem nicht zur Reaktion gelangten Methanol als Lösungsmittel für den gebildeten Formaldehyd dient.

Über die Katalysatoren, deren Verwendung in patentierten Verfahren der Formaldehydgewinnung vorgeschlagen worden ist, gibt Tabelle III Aufschluß. Die günstigsten Ergebnisse werden mit Kupfer und vor allem mit Silber erhalten; diese Metalle werden zweckmäßig in Form von Drahtgeweben angewendet, denen man durch Zusammenrollen oder Aufeinanderlegen ausgestanzter Scheiben die Gestalt von Spiralen bzw. Zylindern gibt. Genauere Angaben über die Herstellung derartiger Kontakte haben LE BLANC und PLASCHKE (l. c.), PICCARD[4] und WÖHLER[5] gemacht.

Von einer Beschreibung der älteren Apparaturen (vgl. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 1. Aufl., Bd. V, 578 ff.) zur Fabrikation von Formaldehyd — von TRILLAT, HEMPEL und ORLOFF — soll hier abgesehen werden. Eine auf Grund der ORLOFFschen verbesserten Apparatur ausgeführte Konstruktion der Firma F. H. MEYER, Hannover-Hainholz, zeigt Abb. 236.

Durch den Kompressor *1* wird Luft angesaugt und in den Windkessel *2* gedrückt. Sie strömt von dort aus in den Mischapparat *4*, in dem sie durch eine Heizvorrichtung vorgewärmt wird, einem ebenfalls vorerwärmten dünnen Strahl von Methanol entgegen, der aus einem Behälter *3* oben in den Mischapparat einfließt. Man erhält hier also fortwährend ein konstant zusammengesetztes

[1] *D. R. P.* 106 495 [1898]. — [2] *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **39**, 855, 1023, 1404 [1908]; **40**, 796 [1909]; s. auch Bibliographie am Schluß (S. 426). — [3] IPATJEFF, *B.* **34**, 596 [1901]; TRILLAT, „Oxydation des alcohols par l'action de contact". Paris 1901; SABATIER und SENDERENS, *Bull. Soc. chim. France* [3] **33**, 263 [1903]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **136**. 921 [1903]; *Ann. Chim.* [8] **4**, 433 [1905]; ORLOFF, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **39**, 855, 1023, 1404 [1908]; **40**, 796 [1909]; „Formaldehyd", Deutsch v. KIETAIBL, Leipzig 1909; PLASCHKE „Über die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd nach dem Kontaktverfahren". Diss. Leipzig 1909; LE BLANC und PLASCHKE, *Ztschr. Elektrochem.* **17**, 55 [1911]; LOEB, *Ztschr. Elektrochem.* **18**, 847 [1912]; FOKINE, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **45**, 268 [1913]; BOBROW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **50**, 130 [1918]; THOMAS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 867 [1920]; MOUREU und MIGNONAC, *Compt. rend. Acad. Sciences* **170**, 258 [1920] u. KADA, J. Chem. Ind. Japan **24**, 34 [1921]. — [4] *Helv. chim. Acta* **5**, 147 [1922] — [5] In R. O. HERZOG, Chemische Technologie der organ. Verbindungen. Heidelberg 1912 (1. Aufl.), S. 557; vgl. auch 2. Aufl. [1927], S. 764.

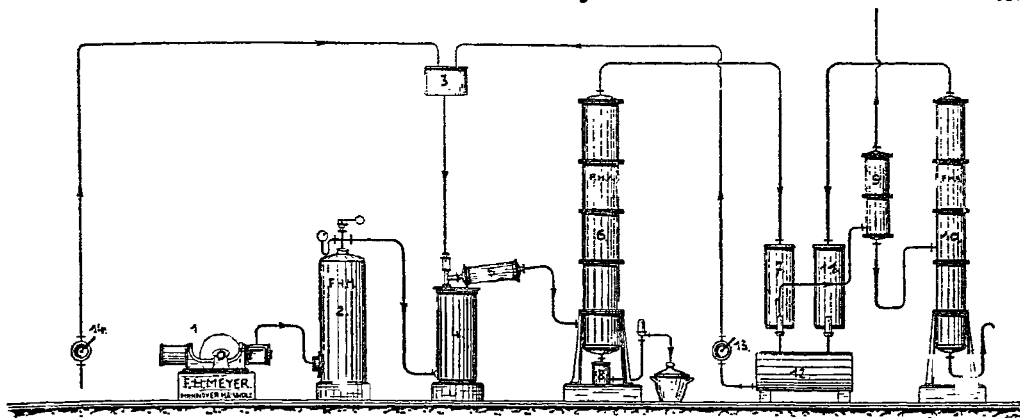


Abb. 236. Formaldehydanlage von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz.

Gemisch von Methanoldampf und Luft, das in den mit der Kontaktmasse gefüllten Oxydationsapparat *5* eintritt. Nach erfolgter Umsetzung des Methanols verläßt *5* ein Gemisch von Dämpfen von Formaldehyd, Wasser und Methanol sowie Stickstoff, Wasserstoff u. s. w., das in den Rektifikationsapparat *6* gelangt, in dessen Kolonne die Zerlegung des Reaktionsgemisches in Formaldehyd, Methanoldampf und nichtkondensierbare Gase erfolgt. Der Formaldehyd (40volumproz.) fließt nach *8*, die Methanoldämpfe gehen in den Kühler *7*, in dem sie zum größten Teil kondensiert werden, um dann mittels einer Pumpe *13* wieder dem Behälter *3* zugeführt zu werden. Die aus *7* austretenden, im wesentlichen aus Stickstoff bestehenden Gase werden im Gaswäscher *9* von mitgeführten geringen Mengen Methanol befreit; das hier erhaltene verdünnte Methanol wird in dem kontinuierlich arbeitenden Rektifikationsapparat *10* konzentriert, im Kühler *11* kondensiert und ebenfalls in den Behälter *3* befördert. In dem Oxydationsapparat *5* befinden sich 6 Kupferrohre von je 600 *mm* Länge und 50 *mm* lichter Weite, in die sich das Methanol-Luft-Gemisch verteilt. In die Kupferrohre sind vorn die zusammengerollten 110 *mm* langen Kontaktsiebe eingesetzt. Im Retortenkopf ist ein Zündloch; die Anheizung der Kontakte (auf etwa 400 – 450°) kann durch eine Lötlampe oder durch eine besondere Heizvorrichtung erfolgen. Die Temperatur in den Kontakten beträgt etwa 550 – 600°. Verschiedene in die Apparatur eingebaute Meß- und Sicherheitsvorrichtungen ermöglichen die ständige Überwachung des Fabrikationsvorganges.

Nur unwesentliche Abänderungen von der oben beschriebenen Anlage zeigt die Apparatur von Dr. C. O. GASSNER[1].

Das als Ausgangsmaterial dienende Methanol, das aus dem Rohholzgeist der Holzverkohlung oder auch synthetisch gewonnen wird, soll möglichst rein sein. Insbesondere soll es möglichst wenig Aceton enthalten (Literaturangaben sprechen von einem noch zulässigen Acetongehalt von 0,5—2%). Schädlich ist insbesondere auch ein Gehalt an Ketonen oder anderen organischen Bestandteilen, die oberhalb des *Kp* des reinen Methanols sieden. Über die Prüfung des Methanols für die Formaldehydfabrikation, insbesondere über die hierbei auszuführende Acetonbestimmung, s. KLAR[2]. Die verwendete Luft muß staub- und ölfrei sein und darf keinerlei anorganische Verunreinigungen, wie Chlor, SO_2 u. s. w., enthalten. Zweckmäßig wird sie daher vor Eintritt in den Druckluftkessel durch Scheider, Filter u. s. w. gereinigt.

Das günstigste Mengenverhältnis von Methanol und Sauerstoff beträgt nach LE BLANC und PLASCHKE (l. c.) bei Verwendung von Silberkontakten 0,46 *g* O_2 auf 1 *g* Methanol; in der Praxis wendet man weniger Sauerstoff bzw. Luft an. Hierdurch nimmt die Menge des umgesetzten Methanols ab, die Reaktionstemperaturen werden niedriger, und die Verluste durch unerwünschte Nebenreaktionen verringern sich.

Über Kontaktvergiftungen hat SIEGL[3] berichtet. Er betont die Notwendigkeit einer ständigen analytischen Kontrolle der Zusammensetzung der inerten Abgase. Zur Erzielung einer guten Ausbeute sollen die Abgase bei einem CO_2-Gehalt von 3,5 – 4% möglichst kein CO und kein CH_4 enthalten. Über Explosionen bei der Formaldehydfabrikation und ihre Verhütung s. F. KRÜGER[4]. Theoretisch werden aus 100 *kg* 100%igem Methanol 93,75 *kg* 100%iger Formaldehyd erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 256,9 *kg* 40volumproz. Formaldehyd mit 36,5 *Gew.-%* CH_2O

[1] Abgebildet und beschrieben: Chem. Rundsch. f. Mitteleuropa u. Balkan **1925**, 269, sowie in „Der Formaldehyd", von VANINO und SEITTER, 2. Aufl., herausg. von MENZEL, Wien und Leipzig 1927. — [2] In R. O. HERZOG, Chemische Technologie d. organ. Verbindungen, 2. Aufl. 1927, S. 767. — [3] *Chem.-Ztg.* **51**, 782 [1927]. — [4] *Ztschr. chem. App.* **3**, 449 [1908].

(ohne Berücksichtigung des Lösungsmethanols). Unter Hinzurechnung des als Lösungsmethanol von vornherein mehr erforderlichen, bei der Reaktion nicht umgesetzten Methanols (30,8 *kg*) bedeutet dies eine theoretische Ausbeute von etwa 196 *kg* 40volumproz. Formaldehyd (mit 36,5 *Gew.-%* CH_2O und 12 *Gew.-%* Methanol) aus 100 *kg* Methanol. In der Praxis werden (vgl. KLAR, l. c.) etwa 82% dieser theoretischen Ausbeuten als befriedigende Durchschnittsausbeuten angesehen; wesentlich höhere Ausbeuteangaben, die sich in der Literatur finden (bis zu 96% der Theorie), dürften wohl nur als Laboratoriumsergebnisse oder bei technischen Arbeiten als Ausnahmewerte zu betrachten sein, die sich bei längeren Betriebsperioden nicht erzielen lassen.

Andere Darstellungsweisen. Außerordentliche Anstrengungen sind gemacht worden, Formaldehyd auf synthetischem Wege aus Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder aus anderen leicht zugänglichen organischen Verbindungen herzustellen. In Tabelle III sind die bisher auf diesem Gebiete unternommenen Versuche, soweit sie einen Niederschlag in der Patentliteratur gefunden haben, zusammengestellt worden. Nicht berücksichtigt sind dabei die einstweilen ziemlich aussichtslosen Vorschläge, in Anlehnung an das Vorbild der Natur durch photochemische Wirkungen Kohlensäure in Formaldehyd überzuführen[1]. Die Bildung von Formaldehyd aus Methan[2], aus Äthylen[3] ist im Laboratorium und teilweise auch im Versuchsbetriebe von LEDBURY und BLAIR[4] untersucht worden. Sie ließen[5] ein Gemisch von Äthylen und Luft, das mit fortschreitender Reaktion durch automatische Zufuhr von Äthylen und Sauerstoff ergänzt wurde, mit einer Geschwindigkeit von 1 *l* in 15′ durch ein auf 575° erhitztes Glasrohr von 2 *mm* lichter Weite zirkulieren und erhielten bei einer Versuchsdauer von 39^h aus 87 cm^3 umgesetztem Äthylen 192 *mg* Formaldehyd (neben Spuren von Acetaldehyd), was einer Ausbeute von 75%, bezogen auf umgesetztes Äthylen, entspricht. Im halbtechnischen Versuche konnte in etwa 5^h bei Anwendung eines auf 415° erhitzten Eisenrohres ein Gemisch von Formaldehyd und Acetaldehyd in einer Ausbeute von 18,7% des verbrauchten Äthylens erhalten werden. Trotzdem die Konzentrierung der resultierenden sehr verdünnten Formaldehydlösungen — von einer Konzentration von 1,5% an — nach LEDBURY und BLAIR noch wirtschaftlich möglich sein soll, kommen diese Autoren zu dem Schlusse, daß die Formaldehydgewinnung aus Methan oder Äthylen mit dem heute allgemein angewendeten Verfahren der Verwendung von Methanol als Ausgangsstoff nicht in Wettbewerb treten kann.

Ebenso erfolglos sind bisher die Versuche gewesen, Formaldehyd industriell durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd zu gewinnen[6]. NEUMANN und BILJCEVIC, die diese Reaktion unter Anwendung der verschiedensten Katalysatoren und unter weitestgehender Variierung der Versuchsbedingungen untersucht haben, konnten in keinem Falle praktisch in Betracht kommende Ausbeuten an Formaldehyd erhalten. Höhere Ausbeuten, die in der Literatur angegeben worden sind, dürften auf Beobachtungsfehlern bzw. unzulänglichen analytischen Methoden beruhen. Auch die von K. A. HOFMANN und seinen Mitarbeitern[7], sowie von MELIS[8] untersuchte und in verschiedenen Patenten (vgl. Tabelle III) vorgeschlagene Darstellung von Formaldehyd aus Formiaten bzw. Ameisensäure kommt wohl praktisch ebensowenig in Frage wie die Herstellung aus Methylenchlorid[9], Acetaldehyd, Alkohol oder anderen Ausgangsstoffen (vgl. Tabelle III).

---

[1] Literatur s. Industrie der Holzdestillationsprodukte, von G. BUGGE. Dresden und Leipzig 1927, S. 156; ferner BALY, *Ind. engin. Chem.* **16**, 1016 [1924]. — [2] Zusammenstellung der wissenschaftlichen Literatur bei BUGGE (l. c.), S. 157. — [3] Vgl. WILLSTÄTTER und BOMMER, *A.* **422**, 36 [1921]; BLAIR und WHEELER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **41**, 331 [1922]; **42**, 81, 263, 343, 347, 415 [1923]. — [4] „The Production of Formaldehyde by Oxydation of Hydrocarbons". Dep. of Scient. and Ind. Research, Chemistry Res., Special Report No. 1 (London 1927). — [5] Apparatur von BONE und WHEELER, *Journ. chem. Soc. London* **83**, 1074 [1903]. — [6] Wissenschaftliche Literatur: BUGGE, l. c. S. 158; vgl. ferner MARSHALL, *Journ. physical Chem.* **30**, 1634 [1926], B. NEUMANN und BILJCEVIC, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1469 [1927]; H. VOGEL, *Helv. chim. Acta* **11**, 370 [1928]. — Patente s. Tabelle III. — [7] HOFMANN und SCHUMPELT, *B.* **49**, 303 [1916]; HOFMANN und SCHIBSTED, *B.* **51**, 1389, 1398 [1918]. — [8] MELIS, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 327 [1924]. — [9] Vgl. KLÖSS, *Monatsh. Chem.* **24**, 785 [1903].

Tabelle III. **Formaldehyd-Darstellung**

1. Aus Methanol.

BASF	*D. R. P.* 275 518 [1913]	Oxydation mit Luft; 120°; Gegenwart von met. *Ru* oder *Ru*-Verbindungen
	D. R. P. 420 442 [1924]	Oxydation mit Luft; bei Anwendung von synthetischem Methanol Befreiung der Methanoldämpfe von flüchtigen *Fe*-Verbindungen durch Leiten durch Schichten indifferenten Materials bei 150–300°
The Barret Co. bzw. Bailey und Craver	*A. P.* 1 383 059 [1921] *Can. P.* 228 038 [1923] *E. P.* 163 980 [1920]	Oxydation mit Luft; 225–400°, vorteilhaft 275°; Gegenwart von *V*-Oxyden; *F. P.* 533 900 [1921]; *Schw. P.* 95372 [1921]
A. Blom	*D. R. P.* 292 365 [1913]	Flammenlose Verbrennung mit Luft; poröse Kontaktkörper
Boake, Roberts & Co.	*E. P.* 110 787 [1916]	Oxydation mit Luft; Apparatur; elektrische Anheizung des Kontaktes
C. Bouhard	*F. P.* 412 501 [1910]	Oxydation mit Luft; Gegenwart von fein verteiltem *Ag*; Apparatur
M. Brutzkus	*D. R. P.* 428 305 [1923] *E. P.* 217 747 [1923]	Oxydation mit Luft; Apparatur; Regelung von Druck und Temperatur
G. Calvert	*A. P.* 1 213 740 [1917] *Can. P.* 178 572 [1917] *E. P.* 814 [1915]	Oxydation mit Luft; Apparatur; Vorerhitzung der Luft; Metallkontakte; Absorption mit Wasser; *E. P.* 126 479 [1918]; *F. P.* 480 597 [1916]; *Schw. P.* 78424 [1918]
Elektrizitätswerk Lonza und H. Danneel	*D. R. P.*-Anm. E 22953 [1918]	Oxydation mit Luft über *Cu*-Kontakten
M. Enderli	*D. R. P.* 318 402 [1917]	*Cu*-Kontakte durch Erhitzen von *Cu*-Formiat unter Ausschluß oxydierender Stoffe
Fabriques de Produits chim. „Kala" S. A	*F. P.* 620 754 [1926]	Oxydation mit Luft über glühender Kohle
L. Hirchberg	*E. P.* 199 759 [1922] *E. P.* 199 760 [1922]	Oxydation mit Luft in Gegenwart von Wasserdampf und Katalysatoren; fraktionierte Kondensation
O. Blank bzw. Kusnezow bzw. Perth Amboy Chemical Works	*D. R. P.* 228 697 [1908] *A. P.* 1 067 665 [1913] *Belg. P.* 219 460 [1909]	Oxydation mit Luft in Gegenwart von *Ag*-Kontakten; *F. P.* 418 349 [1909]; *Ö. P.* 45444 [1910]; *Schw. P.* 48708 [1909]
Holzverkohlungs-Industrie A. G. bzw. v. Hochstetter bzw. Perth Amboy Chemical Works	*D. R. P.* 402 849 [1912] *A. P.* 1 100 076 [1914] *A. P.* 1 110 289 [1913] *Belg. P.* 264 016 [1914] *Can. P.* 176 167 [1914]	Oxydation mit Luft in Gegenwart von Metallpaaren; *E. P.* 464 [1914]; *F. P.* 467 076 [1914]; *Ö. P.* 72457 [1915]; *Schw. P.* 74630 [1914]
I. G.	*D. R. P.* 441 433^V [1923]	Oxydation mit Luft; 500°; Kontakte aus CdO-Cr_2O_3-Mn_2O_3
	E. P. 267 768 [1926]	Oxydation von wasserfreiem Methanol mit Luft; fraktionierte Kondensation
M. Klar und C. Schulze	*D. R. P.* 106 495 [1898] *F. P.* 288 957 [1899]	Oxydation mit Luft; Apparatur; Regelung des Mischungsverhältnisses Methanol : Luft
W. Lang	*D. R. P.* 166 357 [1902]	Oxydation in saurer wässeriger Lösung mit Mangansalzen
Société l'Air Liquide	*F. P.* 426 873 [1910]	Oxydation mit Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren; Methanol im Überschuß
Société des Etablissements Barbet bzw. E. Barbet	*D. R. P.* 403 429^V [1923] *A. P.* 1 661 063 [1923] *Can. P.* 242 915 [1923]	Oxydation mit Luft; *Cu*-Drahtnetze als Kontakte; Apparatur; *E. P.* 206 158 [1923]; *F. P.* 571 904 [1923]
O. Snelling	*A. P.* 1 122 811 [1914]	*Cu*- oder *Ni*-Katalysatoren auf porösen Trägern durch Reduktion der Formiate
A. Trillat bzw. *M. L. B.*	*D. R. P.* 55176 [1889] *F. P.* 199 919	Oxydation mit Luft in Kupferrohren in Gegenwart von Koks oder Ziegeln bei Rotglut
T. Umemiya	*Jap. P.* 34986 [1919]	Oxydation mit Luft; 600°; *Cu*-Kontakte; Apparatur
United States Industrial Alcohol Co. bzw. Backhaus	*A. P.* 1 437 483 [1922]	Dehydrogenierung in Gegenwart von Metallen auf porösen Trägern; 260–343°; Apparatur

2. Aus Methan.

BASF bzw. *I. G.*	*D. R. P.* 293 787 [1913] *Ö. P.* 73409 [1915]	Umsetzung mit *CO* oder CO_2 in Gegenwart von Katalysatoren bei höheren Drucken und Temperaturen
	D. R. P. 295 202 [1914]	Dasselbe; Kontaktmassen hoher Wärmeleitfähigkeit
	„ „ „ 295 203 [1914]	Dasselbe; *C*-haltige Metalle als Katalysatoren
	„ „ „ 397 212 [1921] *A. P.* 1 487 020 [1924] *E. P.* 199 886 [1922]	Oxydation mit Luft; 575°; Gegenwart von B_2O_3- oder P_2O_5-haltigen Katalysatoren
R. Bailey	*A. P.* 1 319 748 [1919]	Oxydation mit Luft; 450°; Gegenwart von *N-O*-Verbindungen; schnelles Abkühlen
Bakelite G. m. b. H. bzw. R. Hessen	*D. R. P.* 421 215 [1922]	Oxydation mit Luft im Überschuß; 600–1000°; erhöhter Druck; poröse nichtmetallische Kontakte; Apparatur
C. und J. Bibb	*A. P.* 1 392 886 [1921] *A. P.* (Reissue) 15789 [1924]	Oxydation mit Luft; 250–560°; Gegenwart von gasförmigen Oxyden
C. Byrnes bzw. James	*A. P.* 1 588 836 [1926] „ „ 1 675 029 [1928]	Oxydation mit Luft; 500–600°; Gegenwart von Metalloxyden; Apparatur
G. Fernekes und J. Snee	„ „ 1 038 546 [1912] „ „ 1 038 547 [1912]	Unvollständige Verbrennung; Kühlung der Abgase
G. Glock	*D. R. P.* 109 014 [1898]	Oxydation mit dem gleichen Volumen Luft; 600°; Gegenwart von *Cu*, Bimsstein oder Asbest
J. Gruszkiewicz	*Ö. P.* 46693 [1910]	Oxydation mit Luft; Ruß als Katalysator; Apparatur
K. Kaiser	*E. P.* 236 086 [1924] *F. P.* 588 099 [1924]	Oxydation mit Luft; Metalloxyde auf Trägern als Katalysatoren
D. Lange und S. Elworthy	*F. P.* 352 687 [1905]	Oxydation mit Peroxyden in wässeriger Lösung
G. Lüttgen	*D. P. a.* L 40786 [1912] *D. P. a.* L 35656 [1912]	Unvollständige Verbrennung; Kühlung der Abgase
F. Müller	*D. R. P.* 307 380 [1916]	Oxydation mit Luft; 150°; Gegenwart von Wernersalzen, z. B. Cerokobaltnitrat
N. V. de Bataafsche Petroleum Maatsch.	*A. P.* 1 500 080 [1924]	Oxydation mit Luft; erhöhter Druck; dunkle elektrische Entladungen; Gegenwart von Holzkohle; Abwesenheit v. Wasserdampf; Apparatur
H. Plauson bzw. Plauson & Vielle bzw. Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H.	*D. R. P.* 367 343 [1919] *E. P.* 156 148 [1919] *F. P.* 532 561 [1921]	Umsetzung mit CO_2; kurzes Erhitzen auf 500–700° in Gegenwart von Metallen; Apparatur
bzw. O. Trauns Forschungslaboratorium G. m. b. H.	*A. P.* 1 485 706 [1924] *E. P.* 181 848 [1921]	Elektrolytische Oxydation in *konz.* Lösung von Kaliumpermanganat
G. Hildebrandt bzw. Sauerstoff- und Stickstoff-Industrie Hansmann & Co.	*D. R. P.* 214 155 [1906]	Oxydation mit Luft; 30–50°; Gegenwart von Borke, Bast u. dgl.
The Selden Co.	*E. P.* 170 022 [1920] *Schw. P.* 89552 [1920]	Oxydation mit Luft; bei 500° geschmolzenes und zerkleinertes V_2O_5 als Katalysator
H. Spindler	*F. P.* 637 050 [1926]	Oxydation mit Luft; Gegenwart von *Cu*-Gaze; Regelung von Druck und Temperatur
Thermal Industrial und Chemical Research Co. bzw. Morgan	*E. P.* 176 438 [1920] *D. P. a.* T 25868 [1921]	Oxydation mit Luft; Durchleiten bei 350–400° durch geschmolzene Metalle
Verein für chemische Industrie bzw. Unruh	*D. R. P.* 286 731 [1913] *A. P.* 891 753 [1908]	Oxydation mit Luft im Überschuß; 150–200°; Gegenwart von Metallen oder Metallpaaren
J. Walter	*D. R. P.* 168 291 [1904] *E. P.* 21941 [1904] *F. P.* 360 785 [1905]	Unvollständige Verbrennung in Gegenwart von Wasserdampf

3. Aus Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd.

BASF	*D. R. P.* 293 787 [1913] *Ö. P.* 73409 [1915]	Umsetzung mit Methan oder H_2 in Gegenwart von Katalysatoren bei höheren Drucken und Temperaturen
	D. R. P. 295 202 [1914]	Dasselbe; Kontaktmassen hoher Wärmeleitfähigkeit
	D. R. P. 295 203 [1914]	Dasselbe; *C*-haltige Metalle als Katalysatoren
	D. R. P. 408 184 [1920]	Aus CO_2 und Äthylen; 450—500°; Gegenwart von *Mo*- oder *V*-Verbindungen
M. Brutzkus	*E. P.* 155 776 [1919]	Reduktion mit H_2; Apparatur; Regelung von Druck und Temperatur
H. Church	*F. P.* 519 649 [1919]	Reduktion von *CO* mit H_2 und Salzsäure; 200—300°; Gegenwart von *Cu*(I)-Salzen und *Cu*, *Fe* oder *Ni*
H. Dreyfus	*E. P.* 108 855 [1917] *E. P.* 157 047 [1917] *F. P.* 492 154 [1916]	Reduktion mit H_2; 100—400°; Apparatur; *F. P.* 22293 [1917]
	F. P. 617 431 [1926]	Aus *CO* und H_2; 200—300°; 50—150 *Atm.*; *Zn*, *Cu*, *Sn*, *Al* enthaltende Katalysatoren
	F. P. 617 433 [1926]	Aus *CO* und H_2; Fernhalten von *Ni*, *Fe*, *Co*; Reinigen der Gase von *S*- und *Fe*-Verbindungen
A. Heinemann	*A. P.* 1 460 244 [1923] *E. P.* 179 951 [1921] *F. P.* 551 222 [1922]	Aus *CO* und H_2 in Gegenwart von Wasserdampf; 240—350°; poröse Kontakte mit metallischem Überzug; *Schw. P.* 99281 [1922]
T. Holmgren, Aquist und Hellsing	*Schwed. P.* 53822 [1921] „ „ 53824 [1921]	Aus *CO* und H_2; 200—500°; Gegenwart von Metallen oder Metallverbindungen
E. Lush	*E. P.* 180 016 [1921]	Aus *CO* und H_2; Gegenwart von Metallen oder Metalloxyden; Regenerierung mit Wasserdampf
H. Plauson	*D. R. P.* 367 343 [1919] *E. P.* 156 148 [1919] *F. P.* 532 561 [1921]	Aus CO_2 und Methan; kurzes Erhitzen auf 500—700° in Gegenwart von Metallen
S. Reich	*Schw. P.* 82052 [1918]	Aus *CO* und Calciumhydrid
J. Rossinsky	*Belg. P.* 225 027 [1910]	Aus *CO* und H_2 in Abwesenheit von CO_2 über Bimsstein und *Pt*-Schwarz
S. Ruben	*A. P.* 1 431 047 [1922]	Aus *CO* und H_2 in einer leitenden Flüssigkeit, durch die ein Wechselstrom hoher Frequenz geht
A. Sinding-Larsen	*Norw. P.* 30801 [1917]	Aus Calciumcarbonat und H_2 bei der Dissoziationstemperatur
Société Chimique de la Grande Paroisse Azote et Produits Chimiques	*Belg. P.* 342 025 [1927] *F. P.* 630 483 [1926]	Aus *CO* und Wasserdampf; 200—600°; erhöhter Druck; Gegenwart von *Mg*, *Mn*, *Sn*, *Sb* oder deren Oxyden oder Salzen
Société Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles	*F. P.* 606 596 [1925]	Aus *CO* und H_2; 275—300°; 100—200 *Atm.*; poröse *Cu*-Kontakte

4. Aus Äthylen.

BASF bzw. *I. G.*	*D. R. P.* 397 212 [1921] *A. P.* 1 487 020 [1924] *E. P.* 199 886 [1922]	Oxydation mit Luft; 375°; B_2O_3- oder P_2O_5-haltige Kontakte
	D. R. P. 408 184 [1920]	Umsetzung mit CO_2; 450—500°; Gegenwart von *Mo*- oder *V*-Verbindungen
S. Karpen & Bros. bzw. Carter & Coxe	*A. P.* 1 423 753 [1922]	Oxydation mit ozonisierter Luft in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf
Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H.	*D. R. P.* 344 615 [1920]	Oxydation mit ozonisierter Luft in Gegenwart von Wasserdampf und von porösen Kontakten bei wenig über 100°; Apparatur
R. Willstätter bzw. Th. Goldschmidt A.G.	*D. R. P.* 350 922 [1918] *F. P.* 533 292 [1921]	Kurzes Erhitzen mit Luft im Überschuß über 500° ohne Katalysatoren

	5. Aus Ameisensäure oder Formiaten.	
BASF	*D. R. P.* 185 932 [1905]	Reduktion von Ameisensäure mit H_2 bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Metallen oder anderen festen Körpern
	D. R. P. 362 536 [1920] *E. P.* 173 097 [1920]	Erhitzen von *Li*-Formiat bei 350–500°; Regenerieren mit *CO*
Chemisches Institut K. Stockert und W. Traxl	*Ö. P.* 92744 [1922]	Reduktion von Ameisensäure mit Erdalkalimetallen unter Druck und Kühlung
Commercial Solvents Corp. bzw. Arsem	*A. P.* 1 648 602 [1927]	Zersetzung von Ameisensäure bei 300–500° in Gegenwart basischer Salze
C. Ellis und R. McElroy	*A. P.* 867 575 [1907] *A. P.* 915 946 [1909]	Elektrolytische Reduktion von Ameisensäure Erhitzen von *Ba*-Formiat; Regenerieren mit *CO*
M. Goldschmidt	*D. R. P.* 183 856 [1906]	Erhitzen von *Zn*-Formiat oder Überleiten von Ameisensäure über Zinkoxyd bei 180°
K. Hofmann	*D. R. P.* 316 216 [1917]	Erhitzen von Formiaten in Gegenwart freier Ameisensäure
	D. R. P. 316 217 [1917]	Erhitzen von Formiaten in Gegenwart schwach saurer Stoffe auf 240–320°
	6. Aus Methylenchlorid.	
M. L. B. bzw. *I. G.*	*D. R. P.* 382 391 [1921]	Verseifung mit Wasserdampf bei 300° in Gegenwart von Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien
	D. R. P. 426 670 [1921] *E. P.* 189 432 [1921] *F. P.* 556 700 [1922]	Verseifung mit Wasserdampf bei 260–270° in Gegenwart poröser Kontakte
Holzverkohlungs-Industrie A. G. bzw. K. Roka	*D. R. P.* 467 234 [1922] *A. P.* 1 616 533 [1927] *A. P.* 1 679 673 [1928]	Verseifung mit Wasser unter Druck in Gegenwart alkalischer Stoffe; *Ö. P.* 94305 [1923]
Rhenania, Verein Chemischer Fabriken A. G.	*D. R. P.* 362 746 [1920]	Verseifung mit Wasser in Gegenwart schwach alkalischer Stoffe
Verein für chemische und metallurg. Produktion	*Tschech. P.* 17317 [1925]	Behandeln mit SO_3, Verseifen mit Wasser
	7. Aus sonstigen Ausgangsstoffen.	
BASF	*D. R. P.* 397 212 [1921] *A. P.* 1 487 020 [1924] *E. P.* 199 886 [1921]	Oxydation von Aceton (540–560°), Äthylalkohol (520–530°) oder Cyclohexan (320–330°) mit Luft in Gegenwart B_2O_3 oder P_2O_5 enthaltender Katalysatoren
The Barrett Co.	*E. P.* 122 167 [1918]	Neben Maleinsäure aus Benzol und Luft über Kontakten
M. Brutzkus	*D. R. P.* 428 305 [1923] *E. P.* 155 776 [1919] „ „ 217 747 [1923]	Umsetzung von Acetylen mit Luft und Wasserdampf; Apparatur
Carbide & Carbon Chemicals Corp.	*F. P.* 582 377 [1924]	Oxydation von Äthan mit Luft bei 700° in Abwesenheit von Metallen
Consortium	*E. P.* 178 842 [1921] *F. P.* 550 236 [1922] *Schw. P.* 100 179 [1922] *D. P. a.* C 30515 [1921]	Oxydation von Acetaldehyd mit Luft bei 450° in Gegenwart von Metallen oder von Metalloxyden mit mehreren Oxydationsstufen
M. L. B.	*D. R. P.* 413 448 [1922]	Oxydation von Dimethyläther mit Luft bei 350° über *Cu* oder *Ag* in Abwesenheit von Wasserdampf
G. Lüttgen	*D. P. a.* L 40701 [1913]	Aus Kohlenwasserstoffen durch unvollständige Verbrennung
M. Moest	*D. R. P.* 138 442 [1901]	Elektrolyse von *Na*-Acetat in Gegenwart von *Na*-Chlorat bei 20–30°
Nippon Gurisurin Kogyo Kabushiki Karisha	*Jap. P.* 38153 [1921]	Oxydation von Glycerin oder Glykol mit Luft bei 300–500° über *Cu*-Kontakten

A. PÉRONNE	*Schw. P.* 74843 [1917]	Oxydation von Äthylalkohol mit Luft bei Weißglut über *Pt*-Kontakten
A. SCHMIDT	*E. P.* 109 386 [1917]	Oxydation von Paraffinwachs mit Luft bei 100—120°
G. TRÜMPLER	*Schw. P.* 111 120 [1924]	Umsetzung von Methylamin, Luft und Wasserdampf bei 300° in Gegenwart von Kontaktkörpern

Polymere des Formaldehyds[1]. Beim Eindampfen wässeriger Formaldehydlösungen bilden sich Hydrate von schwerlöslichen Polyoxymethylenen, hoch polymerisierte Modifikationen des Formaldehyds, die 20 und mehr Formaldehydmoleküle aneinandergekettet enthalten.

Paraformaldehyd (Paraform, fälschlich auch „Trioxymethylen" genannt), das käufliche Produkt des Eindampfens von Formaldehydlösungen, auch darstellbar durch rasche Abkühlung von Formaldehyd enthaltenden Gasen (*I. G.*, *A. P.* 1 666 708 [1928], *E. P.* 260 908 [1926], *F. P.* 617 032 [1926]), besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von α-, β- und wenig γ-Polyoxymethylen. Lufttrocken schmilzt Paraformaldehyd bei 150—160°; in 100 Tl. Wasser von 18° lösen sich 20—30 Tl.; in Alkohol ist Paraform unlöslich. Nach den Vorschriften des Ergänzungsbuches zum *D. A. 6* soll Paraform einem Gehalt von mindestens 95% Formaldehyd entsprechen und beim Verbrennen höchstens 0,5% Rückstand hinterlassen.

α-Polyoxymethylen ist wasserärmer und wahrscheinlich höher polymerisiert als Paraformaldehyd; es entsteht durch Zusatz von 1 *Vol. konz.* Schwefelsäure zu 10 *Vol.* wässeriger Formaldehydlösung oder aus käuflichem Paraformaldehyd durch Erwärmen mit 25%iger Schwefelsäure, ferner durch Einwirkung von Alkalien auf methanolarme, 30%ige Formaldehydlösung, ist undeutlich krystallinisch, schmilzt bei 163—168° (im geschmolzenen Rohr) und verflüchtigt sich im offenen Rohr, ohne zu schmelzen. Das krystallinische β-Polyoxymethylen (aus *konz.* Formaldehydlösungen durch Fällen mit viel Schwefelsäure herstellbar) ist ein Schwefelsäureester eines Polyoxymethylens, γ-Polyoxymethylen (aus methanolhaltigen Formaldehydlösungen mit Schwefelsäure gefällt), ein Polyoxymethylendimethyläther. Die Struktur des δ-Polymethylens (aus γ-Polyoxymethylen durch Kochen mit Wasser erhältlich) und die des noch höher kondensierten ε-Polyoxymethylens[2] ist unbekannt.

α-Trioxymethylen (s. PRATESI, AUERBACH und BARSCHALL, HAMMICK und BOEREE, l. c.), $C_3H_6O_3$, ein Polymeres mit Ringstruktur, wird durch Erhitzen von käuflichem Paraformaldehyd bzw. Polyoxymethylenen und Einleiten der entstehenden Dämpfe in Eiswasser hergestellt. Auch gasförmiger Formaldehyd geht beim Erhitzen auf 250° und nachfolgenden Einleiten in Eiswasser in α-Trioxymethylen über. Farblose Nadeln oder stark lichtbrechende Prismen, in Äther und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich, *Schmelzp.* 63—64° (im zugeschmolzenen Capillarrohr), Kp_{759} 114,5°, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig; 100 cm^3 Wasser von 18° lösen 17,2 *g*. Gibt keine Formaldehydreaktionen und reagiert nicht mit Na_2SO_3. — Tetraoxymethylen, $C_4H_8O_4$ (LÜTHY, l. c.), wird beim Erhitzen der bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Polyoxymethylene entstehenden Reaktionsprodukte im Vakuum auf etwa 150° gebildet. Lange Nadeln, *Schmelzp.* der aus CS_2 umkrystallisierten Verbindung 112°; löslich in organischen Lösungsmitteln wie α-Trioxymethylen.

Polymerisation und Depolymerisation spielen eine Rolle bei zahlreichen technischen Verfahren, die einerseits die Entwicklung von Dämpfen aus Formaldehydlösungen oder festen Polymeren (meist zu Desinfektionszwecken), andererseits die Herstellung von haltbaren bzw. festen Präparaten aus Formaldehyd und seinen Polymeren bezwecken. Bei der noch immer unzulänglichen Kenntnis der Polymerisations- und Depolymerisationsvorgänge und ihrer

[1] PRATESI, *Gazz. Chim. Ital.* 14, 139 [1884]; AUERBACH und BARSCHALL, *Arbb. Gesundheitsamt* 22, 584 [1905]; 27, 183 [1907]; AUERBACH und PLÜDDEMANN, *Arbb. Gesundheitsamt* 47, 116 [1914]; LÖSEKANN, *Chem.-Ztg.* 14, 1408 [1890]; LUMIÈRE und SEYEWETZ, *Bull. Soc. chim. France* [3] 27, 1212 [1902]; REYCHLER, ebenda [4] 1, 1189 [1907]; DELÉPINE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 124, 1526 [1897]; *Ann. chim.* [7] 15, 550 [1898]; TROPSCH und ROELEN, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 7, 175 [1925]; MANNICH, *B.* 52, 160 [1919]; POLLAK, *Farben-Ztg.* 19, 371 [1913]; *D. R. P.* 284 756 [1915]; STAUDINGER und LÜTHY, *Helv. chim. Acta* 8, 41, 65 [1925]; STAUDINGER, ebenda 8, 67 [1925]; *B.* 59, 3022 [1926]; *Ztschr. angew. Chem.* 37, 892 [1924]; *Naturwiss.* 15, 379 [1927]; LÜTHY, Über die Konstitution der polymeren Formaldehyde, Diss. Zürich 1923. — [2] HAMMICK und BOEREE, *Journ. chem. Soc. London* 121, 2738 [1922].

Produkte sind die Angaben der Patentliteratur, soweit sie die Kennzeichnung der Polymeren betreffen, teilweise nur von bedingtem Wert. Die Verdampfung von Formaldehyd oder seiner Polymeren, allein oder in Gegenwart anderer Stoffe, ist Gegenstand folgender Patente:

Apparatebauanstalt und Metallwerke A.-G., *D. R. P.* 284 972 [1912]; *Schering, D. R. P.* 96671 [1899], 117 978 [1899]; *Griesheim, D. R. P.* 217 944 [1908]; Dussaix, *D. R. P.* 128 593 [1901]; *Bayer, D. R. P.* 177 053 [1905], 181 509 [1905], 212 843 [1906], 230 236 [1908] („Autan-Verfahren": vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1412 [1906]); Huwart, *D. R. P.* 211 406 [1907]; Johnson *D. R. P.* 147 934 [1901]; Lingner, *D. R. P.* 233 651 [1909], 268 819 [1910]; Sedan & Fraissinet, *D. R. P.* 105 841 [1898]; Soc. an. de l'Institut R. Pictet, *D. R. P.* 88394 [1896], 91396 [1896] u. a. – Pollak (*D. R. P.* 284 756 [1912]) erhält krystallisierte Polymere aus Paraformaldehyd durch Auflösen in warmen Lösungen von Säuren oder sauren Salzen. *Heyden* (*D. R. P.* 434 830 [1923]) gewinnt „paraformaldehydfreie Lösungen von polymerem Formaldehyd" in Alkohol durch Erhitzen von Lösungen von Paraformaldehyd u. s. w. in Alkoholen mit Zink- oder Aluminiumoxyd bzw. -hydroxyd. Die Verhütung der Polymerisation durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden bezweckt *D. R. P.* 91712 [1896] der Société chimique des Usines du Rhône. Die Herstellung haltbarer Formaldehydpräparate bzw. „fester Formaldehydlösungen" beschreiben unter anderm folgende Patente: *D. R. P.* 345 145 [1920], 372 284 [1921] von R. Cohn bzw. K. Gaedtke & Co., G. m. b. H. bzw. *Schering, E. P.* 211 943 [1922] von Hirschberg, *A. P.* 1 481 849 [1924], *F. P.* 544 293 [1921] der International Chem. Co. bzw. von L. Meyer, *D. R. P.* 388 293 [1921] von H. Pohl u. s. w.

Analyse[1]. Zum Nachweis von Formaldehyd dienen neben der Darstellung charakteristischer Derivate – des Anhydroformaldehydanilins, des p-Nitrophenylhydrazons, des Diphenyldihydrazons u. s. w. – die Reduktion alkalischer Silberlösung sowie zahlreiche Farbenreaktionen. Nach Sabalitschka und Harnisch[2], von denen die meisten dieser Reaktionen nachgeprüft worden sind, haben sich als eindeutig und noch bei Konzentrationen von 1 : 50 000 wirksam die folgenden erwiesen: Rotfärbung mit alkoholischer Phloroglucinlösung und Lauge[3], in Rot übergehende Gelbfärbung mit Resorcin und Schwefelsäure[4], die Reaktion mit Phenylhydrazin und Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung[5] und die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure in der von Fincke vorgeschlagenen Ausführungsform[6]. Für Lösungen höherer Konzentration eignen sich unter anderm die Reaktionen mit Phloroglucin und Salzsäure[7], mit Apomorphin-Schwefelsäure[8], mit α- (und β-) Naphthol[9] und mit Naphthalin[10]. Mikrochemischer Nachweis durch Überführen in Hexamethylentetramin und dessen Nachweis: s. Romijn[11].

Von den vielen Methoden der quantitativen Bestimmung[12] haben hauptsächlich folgende Eingang in die Praxis gefunden: die jodometrische Methode von Romijn[13], die auf der Oxydation des Formaldehyds in alkalischer Lösung zu Ameisensäure beruht ($2J + 2NaOH = NaOJ + NaJ + H_2O$; $HCHO + NaOJ + NaOH = HCO_2Na + NaJ + H_2O$), die Methode von Blank und Finkenbeiner[14], bei der Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure oxydiert und die nicht verbrauchte Natronlauge zurücktitriert wird ($2HCHO + 2NaOH + H_2O_2 = 2HCO_2Na + H_2 + 2H_2O$) und die Sulfitmethode[15], der die Reaktion $CH_2O + Na_2SO_3 + H_2O = CH_2(OH) \cdot SO_3Na + NaOH$ zugrunde liegt.

---

[1] Vgl. *Lunge-Berl*, Bd. **3**, S. 1146; E. Krause in: J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., Bd. II (Berlin 1926), S. 538. – [2] *Pharmaz. Zentralhalle* **67**, 289, 309, 339, 357, 371, 387 [1926]; *Ztschr. analyt. Chem.* **70**, 67 [1927]; s. auch Rossi, Boll. Chim. Farm. 58, 265 [1919]. – [3] Judd, *Ztschr. analyt. Chem.* **44**, 441 [1905]; Sabalitschka und Riesenberg, *Biochem. Ztschr.* **144**, 551. – [4] R. Cohn, *Chem.-Ztg.* **45**, 997 [1921]; *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **31**, 423 [1921]. – [5] Arnold und Mentzel, *Ztschr. analyt. Chem.* **51**, 387 [1912]; Rimini, ebenda **42**, 451 [1903]; Meth, ebenda **55**, 150 [1916]; Pilhashi, ebenda **41**, 250 [1902]; Dunning, ebenda **53**, 522 [1919]. – [6] Fincke, *Ztschr. analyt. Chem.* **54**, 172 [1915]; vgl. auch Schiff, ebenda 52, 608 [1913]; Nakei, *Pharmaz. Zentralhalle* 53, 1138 [1912]; Grosse-Bohle, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **14**, 89 [1907]; Denigès, *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 529 [1910], *Ztschr. analyt. Chem.* **50**, 452 [1911]. – [7] K. Weber und Tollens, *Ztschr. analyt. Chem.* **40**, 50 [1901]; Cloves und Tollens, *B.* **32**, 2841 [1899]. – [8] Pfyl, Reif und Hanner, *Chem.-Ztg.* **45**, 1220 [1921]; Südd. Apoth.-Ztg. **62**, 107 [1922]; *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **42**, 218 [1921]; *Pharmaz. Zentralhalle* **63**, 193 [1922]; Lührig, ebenda **63**, 597 [1922], Dtsch. Ztschr. gerichtl. Mediz. 2, 310 [1923]. – [9] Dané, *Ztschr. analyt. Chem.* **70**, 71 [1927]; vgl. auch Rossi, Bull. Chim. Farm. 58, 265; Istrati, *Ztschr. analyt. Chem.* **38**, 517 [1899]. – [10] Ditz, *Ztschr. analyt. Chem.* **54**, 521 [1915]. – [11] *Ztschr. analyt. Chem.* **36**, 44 [1897]. – [12] Vgl. Mach und Herrmann, *Ztschr. analyt. Chem.* **62**, 104 [1923]; Mach, *Chem.-Ztg.* **47**, 28 [1923]; Blair und Wheeler, Analyst **48**, 110 [1923], *Ztschr. analyt. Chem.* 71, 196 [1927]; Borgstrom, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2150 [1923]. – [13] *Ztschr. analyt. Chem.* **36**, 18 [1897]; Verein für chemische Industrie, ebenda **39**, 60 [1900]; Fresenius und Grünhut, ebenda **44**, 20 [1905]; Auerbach und Plüddemann, *Arbb. Gesundheitsamt* **47**, 116 [1914]. – [14] *B.* **31**, 2979 [1898], **32**, 2141 [1899]; Fresenius und Grünhut, l. c.; Haywood und Smith, *Journ. Amer. chem. Soc.* **27**, 1183 [1905]; Robin, *Ann. Chim. analyt. appl.* **13**, 53 [1908]; Schoorl, Pharm. Weekbl. **43**, 1155. – [15] Lumière und Seyewetz, *Bull. Soc. chim. France* [3] **27**, 1212 [1902]; Lemme, *Chem.-Ztg.* **27**, 896 [1903]; Seyewetz und Gibello, *Compt. rend. Acad. Sciences* **138**, 1225 [1904], *Bull. Soc. chim. France* [3] **31**, 691 [1904]; Stadtler, Am. Journ. Pharm. **76**, 84 [1904]; Auerbach und Barschall, *Arbb. Gesundheitsamt* **22**, 588 [1905]; Doby, *Ztschr. angew. Chem.* **20**, 355 [1907]; Lockemann und Croner, *Ztschr. analyt. Chem.* **54**, 23 [1915].

Weitere Bestimmungsmethoden: kolorimetrisch[1], refraktometrisch[2] (bei reinen Formaldehydlösungen anwendbar, praktisch bedeutungslos), elektrometrisch[3]. Methanol wird in Formaldehydlösungen nach BLANK und FINKENBEINER[4], nach der Methode des VEREINS FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE[5], nach WIMMER (*Ztschr. angew. Chem.* 38, 721 [1925]) oder – bei bekannter Formaldehydkonzentration – durch Ermittlung des *spez. Gew.*[6] (vgl. Tab. II, S. 415) bestimmt. Über Bestimmung von Formaldehyd in Seifenpräparaten s. ALLEMANN (*Ztschr. analyt. Chem.* 49, 265 [1910]) und VAN OS (Südd. Apoth.-Ztg. 60, 372 [1920]), mittels Dimedon, 5-5-Dimethyldihydroresorcin, s. JONESCU, *Chem. Ztrlbl.* 1928, II, 1131; VORLÄNDER, *Ztschr. angew. Chem.* 42, 46 [1929].

Verwendung.[7] Infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit ist Formaldehyd ein Ausgangsprodukt für die Gewinnung zahlreicher organischer Verbindungen. Von technisch wichtigen Formaldehydderivaten seien Paraform, Hexamethylentetramin („Urotropin"), Anhydroformaldehydanilin, Bisulfit-, Hydrosulfit- und Sulfoxylatverbindungen des Formaldehyds angeführt. Formaldehyd bildet das Ausgangsmaterial zahlreicher Farbstoffsynthesen (Indigo, Rosanilin-, Aurin-, Acridinfarbstoffe u. s. w.). Große technische Bedeutung haben die Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Phenolen, Kresolen u. s. w. erlangt, die in steigendem Maße zur Herstellung von Kunstharzen (s. d.) bzw. Kunststoffen (Bakelit, s. d. Bd. **II**, 58), Resinit, Kondensit u. s. w., Verwendung finden. Weitere Kunststoffe bzw. plastische Massen werden aus Formaldehyd und Casein („Galalith"), Harnstoff („Pollopas"), Hefe („Ernolith"), Leim, Gelatine, Blutabfällen u. s. w. erhalten. Phenol- bzw. Harnstoffkondensationsprodukte finden auch in der Lackindustrie („Albertole", „Laccain", „Schellan" u. s. w.), als Klebestoffe, Imprägnierungsmittel, als künstliche Gerbstoffe („Neradol"), zum Leimen von Papier u. s. w. Verwendung. In der Gerbereitechnik (s. Gerberei) spielt auch Formaldehyd als solcher eine gewisse Rolle, zumal bei der Sohlledergerberei und der sog. Kombinationsgerbung. Von der härtenden bzw. konservierenden Wirkung des Formaldehyds wird in der photographischen Praxis, bei der Konservierung von Pflanzen, anatomischen und histologischen Präparaten u. s. w. Gebrauch gemacht. In der Textilindustrie findet Formaldehyd Anwendung zur Erhöhung der Waschechtheit von Färbungen, in der Zeugdruckerei zum Fixieren von Farbstoffen, Pigmenten, Metallpulvern u. s. w., zum Veredeln von Rohseide, beim Beschweren von Seide und zum Haltbarmachen von beschwerter Seide, zur Erhöhung der Festigkeit von Kunstseide („Sthenosieren") und zu zahlreichen anderen Zwecken; weitgehende Anwendung in der Färberei, Bleicherei und im Zeugdruck finden Formaldehydpräparate, wie Rongalit, Hyraldit, Dekrolin und andere Bisulfit-, Hydrosulfit- und Sulfoxylatverbindungen. Die bactericide Wirksamkeit des Formaldehyds macht ihn zu einem wertvollen Desinfektions- und Geruchsverbesserungsmittel; seine Hauptbedeutung liegt hier auf dem Gebiete der Raumdesinfektion, die mit und ohne Anwendung besonderer Apparate vorgenommen werden kann. Unter anderm hat sich Formaldehyd als Desinfiziens in Brauereien und Mälzereien, Zuckerfabriken, Molkereien, Stallungen u. s. w. bewährt. In der Landwirtschaft und im Gartenbau findet er Anwendung zur Bodendesinfektion, bei der Bienen- und Seidenraupenzucht, bei der Bekämpfung von tierischen Schädlingen und von Pflanzenkrankheiten, vor allem als Saatgutbeize für Getreide, Kartoffeln u. s. w. (vgl. Firmenschriften, Literatur S. 426). Zahlreiche Arzneimittel und Spezialitäten enthalten Formaldehyd oder Formaldehydderivate; neben der allgemeinen antiseptischen und desodorierenden Wirkung der Formaldehydkomponente (z. B. im Formamint, Euformal, Lysoform, Stoman u. s. w.) spielt bei zahlreichen pharmazeutischen Präparaten eine besondere therapeutische Rolle die harn- und blasendesinfizierende Wirkung des

---

[1] M. BRUGGER, Über die kolorimetrische Bestimmung des Formaldehyds in Nahrungs- und Genußmitteln und im Harn. Diss. Freiburg i. Br. 1921; FINCKE, *Biochem. Ztschr.* 52, 219 [1913]; WILLSTÄTTER, *A.* 421, 43 [1920]. – [2] REICHER und JANSEN, *Chem. Weekbl.* 9, 104 [1912]; SUTTERHEIM, Pharm. Weekbl. 54, 716 [1917]; E. KRAUSE in: J. KÖNIG, Die Untersuchung landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., Bd. II (Berlin 1926), S. 365. – [3] E. MÜLLER und W. LÖW, *Ztschr. analyt. Chem.* 64, 297 [1924]. – [4] *B.* 39, 1326 [1906]. – [5] *Ztschr. analyt. Chem.* 39, 63 [1900]. – [6] E. KRAUSE, l. c., S. 367. – [7] Vgl. TROTMAN, *Chem. Trade Journ.* 82, 242 [1928], sowie die am Schlusse angeführten Bücher.

Hexamethylentetramins („Urotropin"). Formaldehyd dient auch zur Herstellung von Pentaerythrit (*D. R. P.* 390 622 sowie *Chem.-Ztg.* **1929**, 290), dessen Nitroverbindung als Sprengstoff Verwendung finden soll. Aus Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd kann auch Ameisensäuremethylester hergestellt werden (*Consortium, A. P.* 1 642 689 [1926]).

Wirtschaftliches. Produktionsstatistische Angaben sind nur für wenige Länder veröffentlicht worden. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika betrug die jährliche Formaldehyderzeugung 1919 etwa 11 250 *t*, 1923 12 250 *t*, 1926 14 400 *t*.

Die Welterzeugung betrug schätzungsweise 1906 etwa 1000 *t*, wovon Deutschland etwa die Hälfte erzeugte. Zur Zeit (1928) dürften jährlich insgesamt etwa 25 000 *t* hergestellt werden.

Literatur: G. BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte (Technische Fortschrittsberichte, herausgegeben von B. RASSOW, Bd. 15), Dresden und Leipzig 1927. – J. COULOUMA, Le Formol, Montpellier 1922. – E. GALITZENSTEIN, Die Holzdestillationsprodukte und ihre Verarbeitung. Ergänzungswerk zu MUSPRATTS enzyklopädischem Handbuch, Bd. III, 2, 596–625. Braunschweig 1917. – K. GOLDSCHMIDT, Formaldehyd. Bonn 1903. – R. O. HERZOG, Chemische Technologie der organischen Verbindungen. Heidelberg 1912, S. 556–558 (bearbeitet von L. WÖHLER), 2. Aufl. 1927, S. 761–776 (bearbeitet von M KLAR). – O. HESS, Formaldehyd als Desinfektionsmittel. Diss. Marburg 1898. – O. HESS, Der Formaldehyd. Marburg 1901. – HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A.-G., Konstanz (Baden), Formaldehyd „Hiag" und seine nutzbringende Anwendung in Feld, Garten, Hof und Haus. 2. Aufl. o. J. – M. KLAR, Technologie der Holzverkohlung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den Erstlingsdestillaten, 2. Aufl. Berlin 1909 (Manuldrucke der 2. Aufl. 1920 und 1923). – J. M. KUSNEZOW, Formaldehyd, seine Darstellung, Eigenschaften und Verwendung (zitiert nach ORLOFF). – LEDBURY und BLAIR, The Production of Formaldehyde by Oxidation of Hydrocarbons (Special Report No. 1, Department of Scientific and Industrial Research, Chemistry Research). London 1927. – M. LÜTHY, Über die Konstitution der polymeren Formaldehyde. Diss. Zürich 1923. – J. E. ORLOFF, Formaldehyd. Der bisherige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis sowie neue Untersuchungen über seine Herstellung und pyrogenetische Kontaktreaktionen. Deutsch von E. KIETAIBL. Leipzig 1909. – PERTH AMBOY CHEMICAL WORKS, The Uses of Formaldehyde solution as a Disinfectant, Fungicide, Germicide and Desodorant on the Farm and in the Home. New York o. J. – E. PLASCHKE, Über die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd nach dem Kontaktverfahren. Diss. Leipzig 1909. – J. A. TRILLAT, Oxydation des alcools par l'action de contact, Paris 1901. – L. VANINO und E. SEITTER, Der Formaldehyd. Seine Darstellung und Eigenschaften, seine Anwendung in der Technik und Medizin (248. Bd. der „Chem.-tech. Bibl."). Wien-Pest-Leipzig 1901. 2. Aufl. bearbeitet von A. MENZEL, 1927.

G. Bugge.

Formaldehydharze s. Kunstharze.

Formal-Farbstoffe (*Geigy*) sind direkt ziehende, zur Nachbehandlung mit Formaldehyd geeignete Azofarbstoffe für Baumwolle. Die Nachbehandlung mit Formaldehyd verbessert die Wasser- und Waschechtheit. Mit Hydrosulfit weiß ätzbar. Im Handel sind folgende Marken:

Formalechtblau B, R und Formalechtschwarz B, G, R; durch Zusatz von Kupfersulfat in das Formaldehydbad noch lichtechter.

Formalschwarz B *konz.*, 1911 und G, R, W, 1904. *Ristenpart.*

Formamint (BAUER & Co., Berlin) ist eine Verbindung aus Formaldehyd mit Milchzucker, hergestellt nach *D. R. P.* 189 036, indem Milchzucker mit Formaldehyd in Gegenwart von Wasser im Verhältnis von 1:5 vermischt und die *konz.* Lösung bei 60–70° eingedampft wird. Anwendung bei Halserkrankungen, Schnupfen und Rachenkatarrh. Tabletten entsprechen 0,01 *g* Formaldehyd. *Dohrn.*

Formiate. Im folgenden sollen die kurzen Angaben, die bei Ameisensäure (Bd. **I**, 344) gemacht wurden, ergänzt werden.

Über die Bildung der Formiate aus Kohlenoxyd und Basen findet man eine Zusammenstellung bei A. v. PHILIPPOVICH (Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle **6**, 360 [1921]). Auch bei Gegenwart von viel Wasser kann diese Reaktion unter Umständen recht glatt verlaufen. Erhitzt man z. B. *n*-Lösungen oder Suspensionen der Basen mit 88,7%igem Kohlenoxyd unter 20 *Atm.* Druck, so liefert KOH 97,8% der Theorie an Kaliumformiat, $LiOH$ 91,7%, $NaOH$ 96,1%, $Ca(OH)_2$ 92,3%, $Ba(OH)_2$ 90,2%, $Sr(OH)_2$ 84,8%, Ammoniak nur 15,3% und sonstige untersuchte Basen (*Zn, Mg, Fe*) nur wenige Prozente. Die Reaktion verläuft also nur bei Verwendung von Alkalien und Ätzalkalien gut (F. FISCHER und A. v. PHILIPPOVICH, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle **6**, 366 [1921]). Die Ausbeute an Ammoniumformiat aus Kohlenoxyd und Ammoniak kann aber durch Verwendung geeigneter

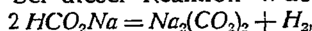
Katalysatoren erheblich gesteigert werden (*BASF, F. P.* 553 619 [1916]; *E. P.* 203 812 [1922]). Mit Kupferchlorür imprägnierte Holzkohle scheint besonders wirksam zu sein (A. DUBOSC, Rev. Prod. Chim. 27, 433 [1924]). Es ist durchaus möglich, daß diese Darstellung von Ammoniumformiat noch zu technischer Vollkommenheit gebracht wird.

Weniger günstig muß man die Bemühungen beurteilen, durch Reduktion von Kohlensäure in Gegenwart bestimmter Salze zu Formiaten zu gelangen (vgl. Bd. **I**, 335). Man erhält z. B. Kalium-, Natrium- und Lithiumformiat durch elektrolytische Reduktion von CO_2 in der Lösung des entsprechenden Sulfats (F. FISCHER und O. PRZIZA, *B.* 47, 256 [1924]). Die Wahl passender Elektroden ist hier von ausschlaggebender Bedeutung. Über die Bildung von Formiaten aus Carbonaten mit Calciumhydrid s. S. REICH und H. O. SERPEK, *Helv. chim. Acta* **3**, 138 [1920].

Die Reindarstellung von Formiaten, wie man sie durch Umsetzung von Calciumformiat mit Alkali- und Schwermetallsulfaten u. s. w. erhält, ist von erheblicher Bedeutung, namentlich wenn man die entstehenden Formiate auf Oxalat verarbeiten will. Fremdsalze können den glatten Verlauf dieser Reaktion stören. Die ELEKTROCHEMISCHEN WERKE G. M. B. H., Berlin, und D. STRAUSS (*D. R. P.* 303 894 [1916]) setzen 130 *kg* rohes Calciumformiat, in 1000 *l* Wasser gelöst, mit 142 *kg* Natriumsulfat, fest oder in Lösung, um. Die vom Gips abfiltrierte Lauge enthält stets noch ein gewisses Quantum Calciumsulfat und Natriumsulfat. Man beseitigt beide Salze durch Zusatz erst von Natriumoxalat, dann von Bariumformiat. Die vom Niederschlag, der aus viel Calciumsulfat und wenig Bariumsulfat besteht, abfiltrierte Lauge gibt beim Eindampfen ein 99—100%iges Natriumformiat. Analog gewinnt man reines Kaliumformiat. Setzt man 10 *Mol.* Alkalisulfat mit 12 *Mol.* Calciumformiat um, dann bleiben nur 4% Alkalisulfat unverändert, was für die Oxalatschmelze ohne Bedeutung ist. Das überschüssig zugesetzte Calciumformiat wird durch Natriumoxalat oder Soda gleichfalls in Natriumformiat verwandelt, während der Kalk unlöslich abgeschieden wird (ELEKTROCHEMISCHE WERKE, H. BOSSHARD und D. STRAUSS, *D. R. P.* 325 638 [1919]). Auch die Formiate des Ammoniums, Lithiums, Aluminiums, Zinks und Chroms kann man auf ähnliche Weise leicht rein erhalten. Man unterwirft die durch doppelte Umsetzung von Calciumformiat mit dem Sulfat des betreffenden Metalls erhaltene Lösung einer Nachbehandlung mit Bariumformiat und Oxalsäure oder oxalsaurem Salz (*D. R. P.* 381 957).

Löslichkeitskurven zahlreicher Formiate s. bei N. W. SIDGWICK und J. A. H. R. GENTLE, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 1837 [1922].

Von den Reaktionen der Formiate, die technische Bedeutung haben oder noch erlangen können, sind am wichtigsten diejenigen, die bei Einwirkung von Wärme auftreten. Bekanntlich stellt man durch Erhitzen von Natriumformiat technisch Natriumoxalat her, ein Verfahren, das bei Verwendung von etwas Natriumhydroxyd als Katalysator Ausbeuten liefert, die nicht weit von der Theorie entfernt sind (E. H. LESLIE und C. D. CARPENTER, *Chem. metallurg. Engin.* **22**, 1195 [1920]; C. MATIGNON und G. MARCHAL, *Bull. Soc. chim. France* [4] **31**, 789 [1922]). Gleichzeitig entsteht bei dieser Reaktion Wasserstoff:



$$2\,HCO_2Na = Na_2(CO_2)_2 + H_2,$$

an dessen Gewinnung man natürlich Interesse hat. Es handelt sich um relativ bedeutende Gasmengen, da 1 *g* Formiat 165 cm^3 Wasserstoff liefern kann. Bei 360 bis 370° ist die Ausbeute an Wasserstoff fast quantitativ. Es dürfte wohl gelingen, das Gas als Nebenprodukt zu gewinnen (G. LEVI und A. PIVA, *Annali Chim. appl.* **1**, 1 [1914]; *Chem. Ztrlbl.* **1914**, I, 1380). Bei der Zersetzung des Natriumformiats kann auch die Reaktion $2\,HCO_2Na = Na_2\,CO_3 + H_2 + CO$ eintreten. Gelegentlich ist auch die Entstehung von Acrolein beobachtet worden (OECHSNER DE CONINCK, *Compt. rend. Acad. Sciences* **154**, 1353 [1912]; derselbe und A. RAYNAUD *Rev. gén. Chim. pure appl.* **15**, 455 [1713]).

Von größerer Wichtigkeit ist aber die Tatsache, daß man bei der Zersetzung von Formiaten auch Formaldehyd und Methylalkohol erhalten kann. Ersterer entsteht primär nach der Gleichung: $Me^{II}(CO_2H)_2 = MeCO_3 + CH_2O$. Sekundär erleidet er je nach der Kontaktwirkung des Rückstandes weitere Veränderungen, unter denen der Zerfall in Methylalkohol und Ameisensäure überwiegt. Dabei ist nicht einfach die Umsetzung $2\,CH_2O + H_2O = CH_3 \cdot OH + CH_2O_2$ anzunehmen, sondern intermediäre Bildung von Methylformiat, das nach der Gleichung $HCO_2 \cdot CH_3 = CO + CH_3 \cdot OH$ zerfällt. Die optimalen Temperaturen, bei denen jedes Formiat sich zersetzt, liegen für jedes Metall verschieden. Formiate starker Basen geben wenig Formaldehyd, dagegen mehr Methylalkohol, ferner auch Aceton, Furfurol u. s. w. Zinkformiat eignet sich am besten zur Gewinnung von Formaldehyd und Methylalkohol (K. A. HOFMANN und K. SCHUMPELT, *B.* **49**, 303 [1916]; K. A. HOFMANN und H. SCHIBSTED, *B.* **51**, 1398 [1918]). Durch Zusatz gewisser, schwach saurer Verbindungen wie Zink- und Eisenvitriol, Kieselsäure, Zink- und Eisenphosphat erzielt man nicht nur eine wesentliche Erniedrigung der Zersetzungstemperatur, sondern erhöht auch die Ausbeuten beträchtlich. So liefert z. B. Calciumformiat, für sich allein erhitzt, nur 17% Reaktionsprodukte, bei Zusatz von Zinksulfat aber mehr als 50%, wobei gleichzeitig die Zersetzungstemperatur um etwa 100° erniedrigt wird (K. HOFMANN, *D. R. P.* 316 217 [1918]). Eine Erhöhung der Ausbeute findet ferner statt, wenn man während der Zersetzung frische Ameisensäure dem reagierenden Gemisch zuführt (K. HOFMANN, *D. R. P.* 316 216 [1917]). Besonders geeignet für die Gewinnung von Methylalkokol, Aceton und Formaldehyd scheint das Lithiumformiat zu sein (*BASF, D. R. P.* 362 536 [1920]; *E. P.* 173 097 [1920]). Es wird in dünner Schicht im Vakuum auf 340–400, zuletzt 420° erhitzt. Der im wesentlichen aus Lithiumcarbonat bestehende Rückstand wird zweckmäßig mit Kalk in Lithiumhydroxyd und dieses mit Kohlenoxyd unter Druck wieder in Lithiumformiat verwandelt. Zweifellos ist die Reaktion noch verbesserungsfähig, und sicher muß der Ersatz des Lithiums durch ein billigeres Metall erreicht werden, da schon eine geringe Einbuße an dem teuren Metall die Ausbeutung des Verfahrens unrentabel machen müßte. Anzustreben ist die Erhöhung der Ausbeute aus Barium- und Calciumformiat. Letzteres liefert bei 350–375° 69% der Theorie an Methylalkohol (F. FISCHER, H. TROPSCH und A. SCHELLENBERG, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle **6**, 330, 355, [1921]).

Aluminiumformiat. Darstellung durch Umsetzung von Calciumformiat mit Aluminiumsulfat s. *D. R. P.* 381 957 [1917]. Die CHEM. FABR. GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER, AKT.-GES. und E. FRANKE (*D. R. P.* 437 637 [1921]) stellen ein festes, lösliches, basisches Aluminiumformiat her, indem sie die technische Salzlösung (10–12° *Bé*) in einem der üblichen Apparate bei höchstens 130° zerstäuben.

Die Zusammensetzung des Ormizets ist sehr umstritten (F. RABE, *Pharmaz. Ztg.* **65**, 350, 965 [1920]; O. SCHMATOLLA, ebenda **65**, 778, 908; R. WOLFFENSTEIN, ebenda **65**, 874).

Ammoniumformiat, $NH_4 \cdot CO_2H$. Die Darstellung aus Calciumformiat und Ammonsulfat s. *D. R. P.* 381 957. Aus Bariumcyanid kann man das Salz durch Behandlung mit Kohlensäure in Gegenwart von Wasser unter Druck gewinnen (NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOF AKTIESELSKAB, Kristiania, *D. R. P.* 369 370 [1920]; *E. P.* 143 850 [1920]; *Schw. P.* 89050 [1920]). Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Cynamid s. G. TRÜMPLER, *Schw. P.* 119 222 [1926].

Die Darstellung von Blausäure aus Ammoniumformiat, ev. im Gemisch mit Formamid, wird von der *BASF* (*I. G.*) im *E. P.* 22077 [1923], 233 080 [1924], 269 166 [1927]; *F. P.* 576 392 [1924], 606 843 [1925] beschrieben, die Darstellung von Formamid im *A. P.* 1 582 675 [1925]; *E. P.* 237 528 [1925]; *F. P.* 595 222 [1925]; *Schw. P.* 115 107 [1925]. Das Ammonformiat (bzw. Formamid) wird von der *BASF* zur Vertilgung von Unkraut, z. B. Hederich im Hafer, empfohlen (*D. R. P.* 382 971 [1922]). Die *BASF* behauptet, daß es gleichzeitig von den Bodenbakterien als Stickstoffquelle ausgenutzt werden kann.

Bariumformiat, $Ba(CO_2H)_2$. Rhombische Krystalle. *D* 3,212. Wasser löst bei 0° 30,28, bei 100° 48,88% Salz. Die Darstellung aus Calciumformiat und Bariumcarbonat des *D. R. P.* 336 710 [1918] taugt nichts. Zersetzung des Salzes durch Hitze s. o.

Calciumformiat, $Ca(CO_2H)_2$. Rhombisch-bipyramidale Krystalle. *D* 2,023. Zersetzung beim Erhitzen s. o. Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Formiate.

Calciumformiat erhöht die Keimfähigkeit von Roggen- und Gerstekörnern (CH. RICHET JR. *Compt. rend. Acad. Sciences* **178**, 1922 [1924]). Das saure Calciumsalz soll sich zur Vertilgung von Hautparasiten bei Tier und Mensch eignen (M. SARASON, *D. R. P.* 321 134 [1918]).

Chromformiate. Über Chromoformiate s. W. TRAUBE und A. GOODSON, *B.* **49**, 1679 [1916]; W. TRAUBE, E. BURMEISTER und R. STAHN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **147**, 50—67 [1925].

Lösungen von Chromiformiaten erhält man durch Umsetzung von Chromsulfat mit Natriumformiat in fester oder gelöster Form (A. WOLFF, *D. R. P.* 244 320, 252 039). Mischt man beispielsweise 1000 Tl. einer 13% Cr_2O_3 enthaltenden Chromsulfatlösung mit 350 Tl. Natriumformiat, so krystallisiert das Natriumsulfat fast völlig aus. Die abfiltrierte Lauge enthält nur 1–2% davon und etwa 54% Chromformiat. Zweckmäßig ist die Verwendung von technischem Chromformiat, weil dessen geringer Sodagehalt stabilisierend auf die Haltbarkeit der Chromformiatlösung wirkt (A. WOLFF, *D. R. P.* 252 833). Verdünntere, etwa 10% Cr_2O_3 enthaltende Lösungen gewinnt man aus Chromchlorid und Natriumformiat (*D. R. P.* 262 049). Stumpft man einen Teil der Salzsäure durch Soda ab, so resultieren haltbare Lösungen basischer Chromformiate (*D. R. P.* 262 049). Weitere Darstellungsverfahren beruhen auf der Umsetzung von Calciumformiat mit Chromsulfat (ELEKTROCHEM. WERKE G. M. B. H., Berlin, H. BOSSHARD und D. STRAUSS, *D. R. P.* 381 957 [1917]) sowie auf der Zersetzung von Aluminiumchromfluorid mit Natriumformiat, wobei künstlicher Kryolith als Nebenprodukt anfällt (G. MUTH, *D. R. P.* 228 668). Das letztgenannte Verfahren wird sicher nicht ausgeführt. Alle diese Lösungen finden zum Gerben Verwendung sowie als Beizen in der Färberei und Druckerei. Über feste Chromformiate, die sämtlich gute Gerbwirkung zeigen, s. E. AGENO-VALLA und B. RAPOSIO, Bollet. Industria dele Pelle **4**, 75; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 684. Über Verwendung von Chromformiat zur Darstellung löslicher Chromverbindungen von Azofarbstoffen s. *I. G.*, *E. P.* 262 418 [1926]. Über Katalysatoren unter Verwendung von Chromformiat s. COMPAGNIE DE BÉTHUNE, *F. P.* 632 259, 633 139 [1926].

Ferriformiate. Über ihre Zusammensetzung und Konstitution s. R. F. WEINLAND und H. REICHLEN, *B.* **46**, 3144 [1913]; vgl. C. H. HAMPSHIRE und W. R. PRATT, Pharmaceutical Journ. [4] **37**, 138 [1913]. Ferriformiat wird, wie schon in Bd. **I**, 345 erwähnt, zum Gerben tierischer Häute empfohlen. Eine passende Lösung erhält man durch Umsetzung von Natriumformiat mit Eisenchlorid oder durch Lösen von Ferrihydroxyd in Ameisensäure (CHEM. FABRIKEN WORMS, AKT.-GES., Frankfurt a. M., *D. R. P.* 349 036 [1916]). Weiter wird Ferriformiat als Saatgutbeize und zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten des Rebstocks in Vorschlag gebracht (*I. G.*, *F. P.* 610 281 [1926]).

Kupferformiat, Cupriformiat, $Cu(CO_2H)_2 + 2$ oder $4\,H_2O$. Kann zum Verkupfern von Glas, Porzellan, Kunstharzen dienen (M. ENDERLI, *D. R. P.* 318 402 [1917]). Durch Erhitzen im Vakuum oder in einem indifferenten Gasstrom geht es in feinst verteiltes Kupfer über, geeignet als Katalysator (E. SEYFFERTH, *D. R. P.* 431 437 [1925]). Verwendung als Saatgutbeize s. *I. G.*, *F. P.* 610 281 [1926].

Lithiumformiat, $Li\,CO_2H$. Darstellung und Zersetzung s. S. 428.

Manganformiat, $Mn(CO_2H)_2 + 2\,H_2O$. Dient als Katalysator bei der Darstellung der Essigsäure aus Aldehyd (*Consortium*, *D. R. P.* 305 550 [1914]).

Natriumformiat, $Na\,CO_2H$. Interessant, wenngleich noch ohne praktische Bedeutung, sind die Versuche von F. FISCHER und H. SCHRADER, mit Hilfe von Natriumformiat Phenole, Kohle und andere feste Brennstoffe zu hydrieren (*D. R. P.* 370 975 [1920]; Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 5, 470, 516 [1921]; *Brennstoff-Chem.* **2**, 161 [1921]; s. auch H. I. WATERMANN und F. KORTLANDT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **43**, 249 [1924]). Erhöhung der Keimfähigkeit von Roggen und Gerste durch Behandlung mit Natriumformiat s. A. RICHET JR., *Compt. rend. Acad. Sciences* **178**, 1922 [1924].

Nickelformiat, $Ni(CO_2H)_2 + 2\,H_2O$. $D^{20,2}$ 2,1547. Darstellung: Man gibt zu einer siedenden wässerigen Nickelsulfatlösung eine mit Ameisensäure genau neutralisierte Natriumformiatlösung, kocht und verdampft bis auf 37—38° *Bé*. Das abgeschiedene Salz wird bei 100–105° getrocknet (C. ELLIS, *A. P.* 1 452 478 [1921]). Über die Verwendung als Katalysator bei der Fetthärtung s. außer den Bd. **I**, 345, erwähnten Patenten auch die Arbeit von A. BROCHET, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **27**, 899 [1920]; vgl. auch COMPAGNIE DE BÉTHUNE, *F. P.* 632 259, 633 139 [1926].

Strontiumformiat, $Sr(CO_2H)_2$. Rhombisch sphenoidisch. *D* 2,693. Krystallisiert auch mit $2\,H_2O$. Eine interessante Bildung wurde von K. URBAN (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38**, 358 [1914]) beobachtet. Läßt man das sog. Schleudersalz der Melasseentzuckerung, das im wesentlichen aus Strontiumhydroxyd mit etwas Monostrontiumsaccharat und etwas Zuckerlösung (im ganzen etwa 6% Saccharose) besteht, an der Luft aufgestapelt liegen, so entsteht Strontiumformiat, indem der Zucker allmählich völlig verschwindet.

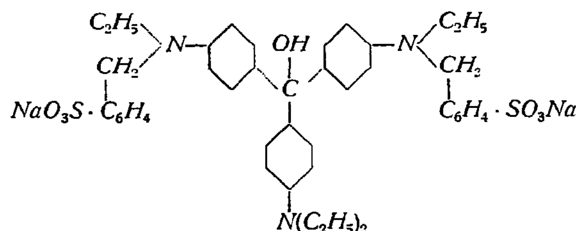
Thalliumformiat, $Tl(CO_2H)_2$. Monoklin. Verwendung zur Trennung von Mineralien nach ihrem *spez. Gew.* s. E. CLERICI, Atti. R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] **20**, I, 45 [1911]; **31**, I, 116 [1922].

Thoriumformiat, $Th(CO_2H)_4 + aq$. Verwendung zur Trennung von Mineralien nach ihrem *spez. Gew.* s. E. CLERICI, a. a. O. [5] **16**, 187 [1907]; **31**, I, 116 [1922].

Zinkformiat, $Zn(CO_2H)_2 + 2\,H_2O$. Monoklin. $D^{21,3}$ 2,1575. Darstellung aus Calciumformiat und Zinksulfat s. *D. R. P.* 381 957 [1917]). Zersetzung beim Erhitzen s. S. 428. *G. Cohn.*

Formylblau B (*I. G.*) ist ein gut wasch- und walkechter saurer Farbstoff für Wolle und Halbwolle. *Ristenpart.*

Formylviolett S 4 B (*I. G.*) ist ein 1890 von SANDMEYER aus 2 *Mol.* Äthylbenzylanilinsulfosäure und 1 *Mol.* Formaldehyd durch Oxydation zum Hydrol, Kondensation des letzteren mit Diäthylanilin und Oxydation der Leukosulfosäure erhaltener saurer Triphenylmethanfarbstoff. *D. R. P.* 59811 (*Friedländer* **3**, 115). Im selben Jahre



stellte WEINBERG den Farbstoff dar durch direkte Oxydation der Diäthyldibenzyldiaminodiphenylmethandisulfosäure mit Diäthylanilin und Chromsäure. *D. R. P.* 62339 (*Friedländer* 3, 117). Bronzeglänzendes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Die Färbung auf Wolle ist zwar mäßig lichtecht, doch gut gleich, wasch- und walkecht; sie wird darum gern für Mischtöne verwendet. Die Marke 10 B ist eine Mischung mit Thiocarmin R. *Ristenpart.*

Fortossan (*Ciba*). Nährpräparat aus Phytin (s. d.) mit Milchzucker für Kinder. Tabletten. *Dohrn.*

Frangol (DENZEL, Tübingen). Fluidextrakt aus Faulbaumrinde. *Dohrn.*

Friktionslagermetalle sind Lagermetalle nach Art der Gußbronze (Bd. II, 701) (Phosphorbronze) mit 80–90% Kupfer, 8–10% Zinn und bis zu 12% Blei (s. auch Lagermetalle). *E. H. Schulz.*

Frobenofarbstoffe (*Geigy*) sind fettlösliche Azofarbstoffe für Buch-, Stein- und Kunstdruck zur Herstellung des sog. „Doppelton-Effektes" (s. Graphische Farben). Im Handel sind Frobeno-braun R, -gelb G und -rot G. *Ristenpart.*

Frogesbronze ist ein Sondermessing, ähnlich dem Delta-Metall (Bd. III, 557) und Durana-Metall (Bd. IV, 91). *E. H. Schulz.*

Fruchtäther, künstliche, ist die Handelsbezeichnung für Lösungen empirisch hergestellter Estergemische, welche für sich allein oder in Gegenwart ätherischer Öle das Aroma der natürlichen Früchte wiedergeben. Sie wurden im Jahre 1851 zuerst auf der Londoner Weltausstellung im großen vorgeführt und von A. W. HOFMANN genauer untersucht. Sie enthalten als hauptsächliche Bestandteile sog. Grundäther, die Äthyl- und Amylester der Anfangsglieder der Fettsäurereihe: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure, neben den Methyl- und Äthylestern der Sebacinsäure, Benzoesäure und Salicylsäure. Je nach der Ausgiebigkeit der einzelnen Fruchtäther sind verschiedene Handelsbezeichnungen üblich: einfach, *konz.* und höchstkonzentriert oder englisch bzw. einfach, 2fach und 4fach. Die Fruchtäther finden ausgedehnte Anwendung zum Parfümieren von Zuckerwaren (Fruchteis, Fruchtbonbons) und Backwerk, Fruchtsäften, Brauselimonaden, Limonadesirupen, Likören u. s. w.

Die Darstellung der künstlichen Fruchtäther geschah früher ausschließlich durch Mischen und Auflösen der Grundäther in reinstem, hochgrädigem Alkohol. Solchen Mischungen haftet meist ein zum Husten reizendes, stechendes Aroma an; auch entbehren sie nicht selten einer gewissen Harmonie des Geruchs, indem die einzelnen Bestandteile mehr oder weniger stark aus der Gesamtheit hervortreten. Um einwandfreie Produkte zu erzielen, unterwirft man daher die Mischungen einer nochmaligen Destillation unter Zusatz von gebrannter Magnesia oder Magnesiumcarbonat, wobei man sorgfältig jede Überhitzung vermeidet und eine mittlere Fraktion als rein auffängt. Ein sachgemäß hergestellter Fruchtäther darf beim Verdünnen mit Wasser nichts abscheiden; auch soll sein Alkoholgehalt nicht unter 75% betragen. Damit aber letzterer keine allzu schnelle Verflüchtigung des Aromas bewirkt, erhält jede Mischung eine sog. Fixage, d. h. andere weniger flüchtige Stoffe zugesetzt, welche das Aroma festhalten und ausgiebiger machen. Außer den bisher aufgezählten Bestandteilen enthalten viele Fruchtäther noch geringe Mengen von Chloroform, Acetaldehyd, Salpeteräther, Glycerin und Fuselöl (Amylalkohol), welche gleichfalls teils zur Verstärkung, teils zur Fixierung des Aromas dienen.

Da der Fruchtgeschmack erst bei Anwesenheit freier Säuren deutlich zur Wahrnehmung gelangt, finden häufig auch Citronensäure und Weinsäure, seltener Bernsteinsäure und Äpfelsäure Anwendung. Die Säuren werden in der Kälte in Weingeist von 50 *Vol.-%* bis zur Sättigung gelöst und den Fruchtäthern zugesetzt Für geringere Qualitäten ist zuweilen Phosphorsäure ein billiger Ersatz.

Um endlich den Fruchtgeschmack der Fruchtäther dem natürlichen Fruchtaroma noch ähnlicher zu machen, wird der künstliche Äther sehr häufig mit frischen Früchten bzw. deren Teilen in innige Berührung gebracht. Man erhält auf diese Weise die sog. „natürlichen Fruchtäther".

Im folgenden soll die Zusammensetzung der wichtigsten künstlichen Fruchtäther angegeben werden.

Ananasäther. Man vermischt 30 *g* buttersaures Äthyl, 130 *g* baldriansaures Amyl, 840 *g* Alkohol 90° *Tr.*

50 *g* buttersaures Äthyl, 100 *g* buttersaures Amyl, 10 *g* essigsaures Amyl, 1 *g* Citronenöl, 2 *g* Orangenöl, 30 *g* Glycerin, 1000 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.*; man rektifiziert über etwas gebrannter Magnesia.

50 *g* buttersaures Äthyl, 50 *g* Alkohol (90%ig), 5 *g* Chloroform, 4 *g* essigsaures Amyl, 4 *g* buttersaures Amyl, 7,5 *g* Ananasessenz (aus gleichen Teilen frischer Frucht und Alkohol), 2 *g* Weinsäurelösung (1 : 50).

Apfeläther. Man destilliert 100 *g* baldriansaures Amyl, 50 *g* essigsaures Äthyl, 50 *g* Salpeteräther, 7,5 *g* Acetaldehyd, 792,5 *g* Alkohol 90° *Tr.*; oder:

100 *g* baldriansaures Amyl, 10 *g* essigsaures Äthyl, 10 *g* Salpeteräther, 20 *g* Acetaldehyd, 10 *g* Chloroform, 40 *g* Glycerin, 10 *cm*³ alkoholische Oxalsäurelösung, 100 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.* Die mittlere Fraktion läßt man 48ʰ über frischen Äpfelschalen stehen und rektifiziert nochmals.

5 *g* essigsaures Amyl, 2,5 *g* buttersaures Amyl, 5 g valeriansaures Amyl, 10 *g* Salpeteräther, 2,5 *g* Chloroform, 30 *g* Alkohol (90%ig), 1 *g* Weinsäurelösung (1 : 50).

Apfelsinenäther. 10 *g* essigsaures Amyl, 10 *g* buttersaures Amyl, 3 *g* essigsaures Äthyl, 3 *g* Chloroform, 0,6 *g* Apfelsinenschalenöl, 150 *g* Alkohol (90%ig), 5 *g* Apfelsinenessenz (aus frischer Frucht mit Alkohol erhalten).

Aprikosenäther. 5 *g* essigsaures Amyl, 2 *g* buttersaures Amyl, 1,5 *g* ameisensaures Amyl, 1 *g* buttersaures Äthyl, 1,2 *g* essigsaures Äthyl, 24 *g* Alkohol (90%ig).

Bananenäther. 50 *g* buttersaures Äthyl, 100 *g* buttersaures Amyl, 10 *g* Chloroform, 10 *g* Acetaldehyd, 30 *g* Glycerin, 1000 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.* werden unter Zusatz von wenig gebrannter Magnesia rektifiziert.

Gleiche Teile Pfirsichäther und Ananasäther.

Birnenäther. Die Mischung von 100 *g* essigsaurem Amyl, 50 *g* essigsaurem Äthyl, 100 *g* Glycerin, 1000 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.*; oder:

200 *g* essigsaurem Amyl, 50 *g* essigsaurem Äthyl, 100 *g* Salpeteräther, 650 *g* Alkohol 90° *Tr.* wird über gebrannter Magnesia destilliert und die mittlere Fraktion nochmals über frischen Birnenschalen rektifiziert.

20 *g* essigsaures Amyl, 2,5 *g* buttersaures Amyl, 2,5 *g* essigsaures Äthyl, 4 *g* Chloroform, 30 *g* Alkohol (90%ig).

Erdbeeräther. 50 *g* buttersaures Äthyl, 20 *g* buttersaures Amyl, 50 *g* essigsaures Äthyl, 30 *g* essigsaures Amyl, 10 *g* ameisensaures Äthyl, 10 *g* salicylsaures Methyl, 10 *g* Salpeteräther, 20 *g* Glycerin, 1000 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.* (statt essigsauren Äthyls können auch 10 *g* benzoesaures Äthyl genommen werden); oder:

9 *g* ameisensaures Amyl, 9 *g* buttersaures Amyl, 18 *g* baldriansaures Amyl, 27 *g* essigsaures Amyl, 13 *g* essigsaures Äthyl, 9 *g* Veilchenessenz, 915 *g* Alkohol 90° *Tr.* werden über Magnesia destilliert; das Destillat gibt man über frische Erdbeeren und rektifiziert.

5 *g* essigsaures Amyl, 5 *g* buttersaures Amyl, 5 *g* Chloroform, 1 *g* buttersaures Äthyl, 1,25 *g* essigsaures Äthyl, 5 *g* Himbeerspiritus, 5 *g* Erdbeeressenz, 26 *g* Alkohol (90%ig), 0,05 *g* Vanillinlösung (1 : 100).

Himbeeräther. Man vermischt 50 *g* essigsaures Äthyl, 10 *g* buttersaures Äthyl, 10 *g* essigsaures Amyl, 10 *g* buttersaures Amyl, 10 *g* baldriansaures Äthyl, 10 *g* Önanthäther, 10 *g* benzoesaures Äthyl, 10 *g* salicylsaures Methyl, 10 *g* sebacinsaures Äthyl, 10 *g* Acetaldehyd, 10 *g* Salpeteräther, 40 *g* Glycerin, 50 *cm*³ alkoholische Weinsäure, 10 *cm*³ alkoholische Bernsteinsäure, 1000 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.* (an Stelle von baldriansaurem Äthyl und sebacinsaurem Äthyl können 10 *g* ameisensaures Äthyl treten) und rektifiziert über Magnesia. Das Destillat läßt man 24ʰ über frischen Himbeeren stehen und rektifiziert ein zweites Mal.

Nach einer anderen Vorschrift werden 8 *g* Essigäther, 60 *g* Birnenäther, 16 *g* Chloroform, 600 *g* Himbeerspiritus, 100 *g* Veilchenblütenessenz, 2 Tropfen Citronenöl, 2 Tropfen Portugalöl, 6 Tropfen Rosenöl, 216 *g* Alkohol 90° *Tr.* vermischt und vorsichtig bei gelinder Hitze abdestilliert.

Johannisbeeräther. 50 *g* essigsaures Äthyl, 10 *g* benzoesaures Äthyl, 10 *g* Önanthäther, 10 *g* Acetaldehyd, 10 *cm*³ alkoholische Benzoesäure, 10 *cm*³ alkoholische Bernsteinsäure, 50 *cm*³ alkoholische Weinsäure, 1000 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.*; oder:

10 *g* ameisensaures Äthyl, 50 *g* essigsaures Äthyl, 10 *g* buttersaures Äthyl, 10 *g* essigsaures Amyl, 10 *g* Önanthäther, 10 *g* benzoesaures Äthyl, 10 *g* Acetaldehyd, 50 *cm*³ alkoholische Weinsäure, 1000 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.* werden destilliert und die mittlere Fraktion nach 24stündigem Stehen über frischen Johannisbeeren rektifiziert. Oder man rektifiziert:

50 *g* essigsaures Äthyl, 10 *g* benzoesaures Äthyl. 10 *g* Önanthäther, 10 *g* Acetaldehyd, 10 *cm*³ alkoholische Benzoesäure, 10 *g* Essigsäure, 100 *g* Himbeeressenz, 1000 *cm*³ Alkohol 90° *Tr.*

10 *g* essigsaures Amyl, 2,5 *g* buttersaures Amyl, 5 *g* essigsaures Äthyl, 2,5 *g* buttersaures Äthyl, 1,5 *g* Chloroform, 0,5 *g* Essigsäure, 12 *g* Alkohol (90%ig), 0,005 *g* Nelkenöl.

Kirschenäther. 5 *g* essigsaures Amyl, 3 *g* essigsaures Äthyl, 5 *g* Bittermandelwasser, 2,5 *g* Chloroform, 25 *g* Alkohol (90%ig), 0,005 *g* benzoesaures Äthyl.

Limonenäther. 5 *g* essigsaures Amyl, 3 *g* essigsaures Äthyl, 2,5 *g* buttersaures Äthyl, 2,5 *g* Chloroform, 25 *g* Alkohol (90%ig), 1 *g* Citronenöl, 1 *g* Weinsäurelösung (1 : 50).

Mirabellenäther. 10 *g* ameisensaures Äthyl, 50 *g* essigsaures Äthyl, 20 *g* buttersaures Äthyl, 50 *g* Acetaldehyd, 20 *g* Persicoöl, 1000 cm^3 Alkohol 90° *Tr.* werden vereinigt und über gebrannter Magnesia vorsichtig rektifiziert.

Pfirsichäther. Zur Darstellung werden 20 *g* essigsaures Äthyl, 100 *g* buttersaures Amyl, 100 *g* baldriansaures Amyl, 10 *g* Bittermandelöl, 770 *g* Alkohol 90° *Tr.*; oder:

50 *g* essigsaures Äthyl, 50 *g* buttersaures Äthyl, 50 *g* baldriansaures Äthyl, 20 *g* Amylalkohol, 50 *g* Persicoöl, 20 *g* Acetaldehyd, 30 *g* Glycerin, 1000 cm^3 Alkohol 90° *Tr.*; oder:

50 *g* ameisensaures Äthyl, 50 *g* essigsaures Äthyl, 50 *g* buttersaures Äthyl, 50 *g* baldriansaures Äthyl, 10 *g* sebacinsaures Äthyl, 20 *g* Amylalkohol, 20 *g* Persicoöl, 20 *g* Acetaldehyd, 50 *g* Glycerin, 1000 cm^3 Alkohol 90° *Tr.*; oder:

50 *g* ameisensaures Äthyl, 50 *g* essigsaures Äthyl, 50 *g* buttersaures Äthyl, 50 *g* baldriansaures Äthyl, 50 *g* Önanthäther, 10 *g* sebacinsaures Äthyl, 20 *g* Wintergrünöl, 20 *g* Acetaldehyd, 50 *g* Glycerin, 1000 cm^3 Alkohol 90° *Tr.* vermischt und vorsichtig rektifiziert.

Pflaumenäther. 50 *g* Aldehyd, 50 *g* essigsaures Äthyl, 10 *g* ameisensaures Äthyl, 20 *g* buttersaures Äthyl, 40 *g* Persicoöl, 80 *g* Glycerin, 1000 *g* Alkohol (90%ig).

Gleiche Teile Ananasäther und Aprikosenäther.

Quittenäther. Man destilliert 100 *g* Pelargonäther, 400 *g* Quittenschalenessenz, 20 *g* Chloroform, 20 *g* Acetaldehyd, 400 *g* Alkohol 90° *Tr.*

100 *g* Johannisbeeräther, 1 *g* sebacinsaures Äthyl.

Reinettenäther. 100 *g* valeriansaures Amyl, 10 *g* essigsaures Äthyl, 80 *g* valeriansaures Äthyl, 1000 *g* Alkohol (90%ig).

Rettichäther. 10 *kg* Gartenrettich werden samt der Schale in dünne Scheiben zerschnitten; dann fügt man 500 *g* Kochsalz hinzu und läßt das Ganze 24^h im bedeckten Gefäß stehen. Man übergießt mit 10 *kg* 50%igem Sprit und destilliert nach 24^h ab, solange noch eine alkoholische Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird rektifiziert, hierauf mit einer Mischung aus 1000 cm^3 90grädigem Sprit und 500 *g* *konz.* Schwefelsäure versetzt und langsam destilliert. Zuletzt vermischt man mit 10 *g* Senföl und 200 *g* essigsaurem Äthyl und rektifiziert über gebrannter Magnesia.

Literatur: A. GABER, Die Fabrikation der Äther und Grundessenzen. 4. Aufl. A. Hartlebens Verlag 1929. — A. GABER, Die Likörfabrikation. A. Hartlebens Verlag 1913. — HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis von G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG. Berlin 1925. — HAGERS pharmazeutisch-technisches Manual. 8. Auflage von A. SCHWARZ. Leipzig 1921. — H. POPPER, Die Fabrikation der nichttrübenden ätherischen Essenzen und Extrakte. A. Hartlebens Verlag 1905. — E. WALTER, Die alkoholfreie Industrie; Fruchtessenzen und Fruchtäther. Frankfurt a. d. O. 1909.

Szameitat.

Fructose, Fruchtzucker, Lävulose, $C_6H_{12}O_6$, entdeckt von DUBRUNFAUT (*Jahrber. Chem.* **1847/48**, 792; **1849**, 464) bei der Hydrolyse des Rohrzuckers, hat die Konstitutionsformel $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot(CH\cdot OH)_3\cdot CH_2\cdot OH$ (H. KILIANI, *B.* **19**, 221 [1886]) und nebenstehende Konfiguration (E. Fischer, *B.* **24**, 2683 [1891]). Die vollständige Synthese der Verbindung rührt von E. FISCHER (*B.* **23**, 386 [1890]) her.

$$\begin{array}{c} \quad\quad\;\; H \;\; H \;\; OH \\ HO\cdot CH_2\cdot C-C-C\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH \\ \quad\quad\;\; OH\;OH\;\; H \end{array}$$

Eigenschaften. Fructose krystallisiert aus absolutem Alkohol in gut ausgebildeten, etwas hygroskopischen rhombischen Prismen, aus *konz.* wässeriger Lösung in Nädelchen, die $1/_2$ *Mol.* Krystallwasser enthalten. Im Großbetriebe gewonnene Krystalle unterscheiden sich in ihrem äußeren Aussehen kaum von kleinkrystallisiertem Zucker. *Schmelzp.* 102—104°; $D^{17,5}$ (wasserfrei) 1,6691. Leicht löslich in Wasser. Eine gesättigte Lösung enthält bei 20° 78,8%, bei 30° 81,2%, bei 40° 84,4%, bei 55° 87,7% Fructose (R. F. JACKSON, C. G. SILSBEE und M. J. PROFFITT, Sugar **27**, 9 [1925]). Dichte der wässerigen Lösungen s. OST, *B.* **24**, 1638 [1891]. 1 Tl. wasserfreier Lävulose löst sich bei 17—18° in 11,8 Tl. absolutem Alkohol (WINTER, *A.* **244**, 312 [1888]). Löslichkeit in 80- und 90%igem Alkohol sowie in wasserfreiem Methylalkohol s. HUDSON und YANOVSKY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **39**, 1025 [1917]. Lävulose dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links und zeigt die Erscheinung der Mutarotation. Anfangsdrehung in etwa 10%iger wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{20}$ $-133,5°$; Endwert der Drehung $[\alpha]_D^{20}$ $-90,9°$ (1,93 *g* in 100 cm^3 Wasser), $-93,0°$ ($c = 10,9459$).

Die Oxydation der Lävulose liefert, je nach den Versuchsbedingungen, die verschiedensten Produkte: Erythronsäure, Trioxybuttersäure, Mesoweinsäure, Tartronsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure. Darstellungen von Glykolsäure und Weinsäure durch Oxydation mit Salpetersäure und Sauerstoff unter Druck s. F. J. RANKIN, *A. P.* 1 520 885 [1921]. Die Reduktion mit Natriumamalgam gibt annähernd gleiche Mengen *d*-Mannit und *d*-Sorbit (E. FISCHER, *B.* **23**, 3684 [1890]). Darstellung dieser beiden Verbindungen aus Lävulose durch elektrolytische Reduktion s. ATLAS POWDER CO., Wilmington, *A. P.* 1 612 361 [1926]. Lävulose gibt mit Kalk eine kaum lösliche Verbindung (DUBRUNFAUT, *Ann. Chim.* **21**, 169 [1847]).

Lävulose wird von lebender Hefe und Zymase ebenso schnell und vollständig zu Alkohol u. s. w. vergoren wie *d*-Glucose (E. FISCHER und THIERFELDER, *B.* **27**, 2034 [1894]; BUCHNER und RAPP, *B.* **31**, 1090 [1898]; **32**, 2091 [1899]; SLATOR, *Journ. chem. Soc. London* **13**, 219 [1908]; s. auch E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., Braunschweig 1904, S. 868, 1905). Sie schmeckt stärker süß als Saccharose. Die relative Süßkraft von Glucose, Saccharose und Lävulose ist 74,3, 100 und 173,3 (E. BATES, Ztschr. Ver. dtsch. Zuckerind. **76**, 316 [1926]; vgl. PAUL, *Chem.-Ztg.* **45**, 705 [1921]; O. SPENGLER und A. TRAEGEL, Ztschr. Ver. dtsch. Zuckerind. **1927**, 1; **1928**, 334). Lävulose wird vom Diabetiker voll ausgenutzt und ist überhaupt von allen Zuckerarten am leichtesten assimilierbar. Über die Verwertbarkeit im normalen diabetischen Organismus findet man nähere Angaben bei A. MAGNUS-LEVY und C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere. 2. Aufl., Bd. VIII, Jena 1925, S. 406 ff.

Vorkommen. Lävulose findet sich mit Glucose zusammen vielfach in freiem Zustande in pflanzlichen Produkten, besonders in süßen Früchten. Sie bildet mit der gleichen Menge Glucose den normalen Honig, der daneben noch etwa 16 bis 18% Wasser und geringe Mengen Wachs, Eiweißstoffe u. s. w. enthält, also einen natürlichen Invertzucker darstellt, wie man ihn auch durch Hydrolyse von gewöhnlichem Zucker erhalten kann. Lävulose ist eine Komponente vieler natürlicher Polysaccharide, wie des Rohrzuckers, der Raffinose, Tachyose, Lupeose, Melezitose, Gentianose und stärkeähnlicher Kohlehydrate, die sich besonders in Wurzelknollen, öfters auch in oberirdischen Organen der Kompositen und ihnen nahestehenden Pflanzengruppen vorfinden. Das wichtigste Kohlehydrat dieser Art ist das Inulin, vorkommend in den Wurzeln der Dahlien, der Zichorie und vieler anderer Pflanzen. Alle diese Polysaccharide und komplexen Kohlenhydrate werden durch verdünnte Mineralsäuren oder bestimmte Enzyme leicht in ihre Bestandteile gespalten. Mannit liefert bei der Oxydation Lävulose; Glucose geht bei lang andauernder Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zum Teil in Lävulose über (OST, *Ztschr. angew. Chem.* **18**, 1170 [1898]). Durch verdünnte Alkalien können Glucose, Lävulose und *d*-Mannose ineinander übergeführt werden (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **14**, 203 [1895]).

Darstellung. Die Fabrikation von Lävulose ist im letzten Jahrzehnte außerordentlich vervollkommnet und längere Zeit im Großbetriebe ausgeführt worden. Hauptansporn zur Durcharbeitung der Gewinnungsverfahren war der Zuckermangel im Weltkriege, der zur Suche nach neuen Nährstoffen zwang. Wenn die großtechnische Darstellung der Lävulose sich nicht dauernd eingeführt hat, so liegt das nur daran, daß in normalen Zeiten die Produktion von Rohr- und Rübenzucker den Bedarf an Süßstoffen bei weitem deckt, während das relativ sehr geringfügige Quantum Lävulose, das Diabetikern zum Teil als Süßstoff und als Nährstoff dient, leicht durch intermittierende Fabrikation erzeugt werden kann. Immerhin ist es möglich, daß die dauernde Fabrikation der Lävulose nochmals eine Auferstehung feiert, zumal es immer dankenswert bleibt, billige, sonst kaum zu verwertende natürliche Rohstoffe der menschlichen Ernährung nutzbar zu machen.

Als solche Rohstoffe kommen für die Fabrikation von Lävulose in Betracht: 1. Zichorie, 2. Topinambur, 3. Dahlien. Schließlich ist 4. auch die Verarbeitung von Invertzucker auf Lävulose und Glucose von einiger Wichtigkeit.

1. Darstellung von Lävulose aus Zichorie. Die Zichorie wird in Deutschland in großem Umfange angebaut, um den bekannten Kaffee-Ersatz zu liefern. Es existieren mehrere Arten, eine kurze, zuckerrübenähnliche und eine lange, spindelförmige. Erstere gibt wesentlich mehr Ertrag als letztere. In der Zichorie findet sich die Lävulose ganz überwiegend als Inulin. Der Gehalt beträgt 10,4—15,7%. Die Ernte der Wurzel findet am besten im Oktober statt; später geht der Inulingehalt zurück. Auf einem Ar erntet man von der kurzen Zichorie 542 *kg* Wurzeln, entsprechend 124,23 *kg* gedarrte Wurzel. Für die Rentabilität der Lävulosefabrikation ist es von Wichtigkeit, daß man die Zichorienblätter trotz ihres bitteren Geschmackes, wenn auch nur nach Mischen mit anderen Futtermitteln, an das Vieh verfüttern kann. Die Verarbeitung der Zichorie auf Lävulose geschieht nach dem Verfahren von A. DANIEL (*D. R. P.* 313 986 [1916]), das die Isolierung des Inulins vorsieht. Das Verfahren wurde zunächst in einer kleinen Anlage der DEUTSCHEN KULÖRFABRIK, Berlin-Neukölln, im Herbst 1918 ausprobiert, später in der stillgelegten ZUCKERFABRIK WELSLEBEN bei Magdeburg 1920—1922 in großem Maßstab ausgeführt, nachdem namhafte Zuckerindustrielle zu diesem Zwecke die SALUS-NÄHRMITTELWERKE gegründet hatten.

a) Gewinnung des Inulins. Die Wurzeln werden nach dem Schwemmen, Waschen und Schnitzeln in einer Diffusionsbatterie bei 75—80° ausgelaugt. Der Rohsaft mit 12—14% Trockensubstanz wird mit 0,8—1% Kalk geschieden und dann mit Kohlensäure saturiert, bis er nur noch etwa 0,01% CaO enthält, bei Vermeidung zu hoher Temperaturen. Dann wird der Saft im Vakuum bis auf 30% Trockensubstanz eingedickt, geschwefelt und nach dem Filtrieren weiter bis zu einem Gehalt von 40% Trockensubstanz konzentriert. In Rührmaschinen mit Kühlvorrichtung beginnt der rötlichbraune Dicksaft bald das Inulin in Krystallen abzuscheiden. Es gehört ein besonderer Kniff dazu, gut abnutschbare Krystalle (Sphärokrystalle) zu erhalten. Die Lösung muß nämlich unmittelbar vor Einleitung der Krystallisation auf 94—95° erhitzt werden. Die Ausbeute an Inulin betrug in der Versuchsanlage 6—8%, im Großbetriebe höchstens 4, oft nur 2%, war also durchaus unzureichend. Siehe über die Inulindarstellung noch A. DANIEL, *A. P.* 1 399 544 [1918]; T. S. HARDING, Sugar 25, 636 [1923]; INDUSTRIAL TECHNICS CORP., Schenectady, *A. P.* 1 616 166, 1 616 167 [1921].

b) Gewinnung der Lävulose. 500 *kg* Inulin werden im Autoklaven mit der gleichen Menge Wasser und 0,1% Salzsäure bei nur einigen Zehntel *Atm.* Überdruck erhitzt, bis eine Probe, mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, kein Inulin mehr abscheidet. Dann wird mit Natronlauge bis zu ganz schwach saurer Reaktion abgestumpft, mit Eponit entfärbt, filtriert und konzentriert. Es resultiert ein goldgelber Sirup, der sich allmählich durch Reduktion einer Spur Eisenchlorid, das die Färbung verursacht, aufhellt. Ein Sirup mit 86,0—91,2 Refraktometer Trockensubstanz wird mit Lävulosekrystallen geimpft und anfänglich auf 36—40° gehalten, um die Lävulose in gröberen Krystallen zur Ausscheidung zu bringen. Da bei der Hydrolyse des Inulins keine Nebenprodukte entstehen und das zur Verarbeitung gelangende Inulin sehr rein ist, dürfte die Ausbeute gut sein. Doch werden keine Angaben darüber gemacht (A. DANIEL, *Chem.-Ztg.* 45, 4 [1921]; B. HOCHE, *Dtsch. Zuckerind.* **51**, 730 [1926]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **76**, 821 [1926]). Über die Hydrolyse („Konvertierung") des Inulins mit anorganischen Säuren s. auch INDUSTRIAL TECHNICS CORP., Schenectady, *A. P.* 1 616 165, 1 616 169, 1 616 171, 1 616 172 [1921], mit Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure *Schering*, *E. P.* 272 876 [1927].

In kleinem Maßstabe hydrolysiert man Inulin am besten durch ½stündiges Erhitzen von 100 *g* mit 250 *g* Wasser und 0,5 *g* Salzsäure im siedenden Wasserbade. Man neutralisiert dann mit 1,5 *g* Natriumcarbonat, engt erst bei 60°, dann über Schwefelsäure zum dicken Sirup ein, extrahiert diesen mit absolutem Alkohol, gießt die geklärte Lösung nach 24 h ab und impft mit reiner Lävulose. Die Krystallisation ist in 3 Tagen beendet (A. WOHL, *B.* **23**, 2208 [1850]; H. OST, *Ztschr. analyt. Chem.* **29**, 648 [1890]). Im Großbetriebe ist natürlich die Verwendung organischer Lösungsmittel zu vermeiden. Sehr gut läßt sich Inulin auch mit Oxalsäure konvertieren, wobei man eine Ausbeute von 66% an krystallisierter Lävulose erzielt (J. C. IRVINE und E. ST. STEELE, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 1474 [1921]).

2. Darstellung von Lävulose aus Topinambur. Das in Amerika ausgearbeitete Verfahren wählt Topinambur (Helianthus tuberosus), in Amerika Jerusalem-Artischocke genannt, als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Lävulose. Die Pflanze wächst in allen Teilen von Nord- und Südamerika wild, wird aber auch in veredelten Varietäten gezüchtet. Ertrag etwa 15—20 *t* pro Acre unter günstigen Bedingungen. Das Kraut wird vom Vieh gern angenommen. Topinambur enthält Lävulose in seinen Knollen in Form von Inulin, Pseudoinulin, Inulenin, Helianthin und Synanthrin. Die meisten dieser komplexen Kohlehydrate sind in Wasser wesentlich leichter als Inulin löslich. Deshalb verzichtet das amerikanische Verfahren auf die Isolierung dieser Produkte und gewinnt die Lävulose direkt aus dem Saft. Der Gehalt der Topinamburknollen an Lävulose — nach der Konvertierung der Polysaccharide festgestellt — schwankt innerhalb weiter Grenzen, von 8,14—23,77%, und dürfte im Mittel 11—13% betragen. Die beste Verarbeitungszeit sind die Monate November und Dezember. Im Januar bis Juni ist der Lävulosegehalt geringer. Auch während des Lagerns der Knollen geht der Gehalt zurück. Während das deutsche Verfahren von einem unlöslichen, sehr reinen Material, dem Inulin, ausgeht, das glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten in Lävulose übergeführt werden kann, nehmen die Amerikaner den rohen Saft als Ausgangsmaterial, fällen aber die Lävulose in Form einer unlöslichen, sehr reinen Verbindung, nämlich als Kalksalz $C_6N_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2 \cdot aq.$ aus (vgl. W. L. NICOLAI, *D. R. P.* 143 540), das, in üblicher Weise zerlegt, den reinen Zucker liefert. Der Saft wird mit Schwefelsäure angesäuert, so daß er etwa $n/5$-Säure enthält, und 30—40' auf 70—80° erwärmt. Die Hydrolyse der Polysaccharide ist

dann beendet, man filtriert von den in reichlicher Menge ausgeschiedenen, koagulierten Albuminoiden ab, macht das Filtrat mit Kalk schwach alkalisch — *pH* soll 7,5—8,0 betragen —, filtriert vom Gips ab und fällt die Lävulose mit Kalk aus. Wie bei der Darstellung des Inulins nach dem deutschen Verfahren besondere Maßnahmen nötig sind, um gut filtrierbare Krystalle zu erzielen, so ist auch hier beim amerikanischen Verfahren ein Kniff nötig, um die Kalkfällung in gut filtrierbarer Form zu gewinnen. Man muß durch geschicktes Manipulieren dafür sorgen, daß sich der Lävulosekalk an schon vorhandene Keime ansetzt, diese allmählich vergrößernd; man muß vermeiden, daß er sich in großen Massen als feinstes Pulver ausscheidet. Zwar lösen 100 cm^3 Wasser nur etwa 0,07 *g* Lävulose als Kalkverbindung. Aber bei Gegenwart anderer Zuckerarten oder auch von Nichtzuckerstoffen ist die Löslichkeit erheblich größer, so daß man nur 70—83% der vorhandenen Lävulose im Niederschlag erhält, der eine Reinheit von 93,7% aufweist. Bei der Fällung soll gut gekühlt werden. Theoretisch braucht man nur $^1/_3$ der vorhandenen Lävulose an Kalk; in praxi muß man 40—50% mehr nehmen, weil der Kalk zum Teil nicht reagiert, zum Teil von dem Niederschlag mitgerissen wird, zum Teil schließlich auch von vorhandener Glucose gelöst wird. Die Zersetzung der Kalkverbindung mit Kohlensäure in bekannter Weise verläuft glatt. Das Filtrat vom Calciumcarbonat wird im Vakuum bis zu einem Lävulosegehalt von 91% eingedampft. Die Krystallisation des Zuckers wird bei einer Temperatur von etwa 55° durch Impfen eingeleitet und ist nach 24—36^h beendet, während deren man die Temperatur bis auf 25° erniedrigt (R. F. JACKSON, C. G SILSBEE und M. J. PROFFITT, *Ind. engin. Chem.* 16, 1250 [1924]; The Planter and Sugar Manufacturer 73, 469 [1924]; Sugar 27, 9 [1925]; 28, 170, 222, 326, 380 [1926]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 76, 381 [1926]; F. BATES, Sugar 28, 167 [1926]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 76, 316 [1926]; B. HOCHE, *Dtsch. Zuckerind.* 51, 730 [1926]).

Bei einem Vergleich des deutschen und amerikanischen Verfahrens ergibt sich zunächst, daß die Zichorie ein geeigneteres Ausgangsmaterial als Topinambur ist, weil sie wesentlich mehr Lävulose — nach der Konvertierung, z. B. 18,2% — als letzterer — ceteris paribus 10,67—14,29% — enthält. Doch müßte die Inulinausbeute bei Verarbeitung von Zichorie im Großbetriebe noch wesentlich erhöht werden. Das amerikanische Verfahren ist aber einfacher, weil es die Isolierung des Inulins nicht nötig hat und ferner auch die leichtlöslichen Polysaccharide erfaßt, die bei Verarbeitung von Zichorie in Verlust gehen. Für Deutschland kommt jedenfalls nur Zichorie als Rohstoff in Betracht, zumal sie sowieso in großer Menge bei uns angebaut wird. Zu versuchen wäre noch, ob eine Kombination beider Verfahren Vorteile bietet, also direkte Hydrolyse des Zichoriensaftes und Fällung der Lävulose aus ihm als Kalksalz.

3. Darstellung von Lävulose aus Dahlien. Auf dieses Ausgangsmaterial sei nur ganz kurz eingegangen. Dahlien sind in Mexiko heimisch, werden in allen Teilen der Vereinigten Staaten und anderer Länder in vielen Varietäten, unterschieden durch Zahl und Größe ihrer Knollen, angebaut, stehen aber als Rohstoff für die Lävulosefabrikation doch nicht in annähernd solchen Mengen wie Zichorie und Topinambur zur Verfügung. Der Gehalt an Lävulose, in üblicher Weise bestimmt, beträgt durchschnittlich 11,6%. Wie bei der Zichorie ist auch hier die Isolierung des Inulins zweckmäßig, da es im wesentlichen die Untersubstanz der Lävulose in den Dahlien bildet. Das Isolierungsverfahren unterscheidet sich nicht wesentlich von dem bei Zichorie beschriebenen (DANIEL, *D. R. P.* 313 986 [1916]; R. F. JACKSON, C. G. SILSBEE und M. J. PROFFITT, Sugar 28, 326, 380 [1926]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 76, 381 [1926]; vgl. INDUSTRIAL TECHNICS CORP., *A. P.* 1 663 233, 1 663 234 [1927]).

4. Darstellung von Lävulose aus Invertzucker. Sie war in Deutschland seit langem das übliche Verfahren zur Gewinnung des Zuckers. Man fällte die Lävulose als Kalkverbindung und gab die Glucose verloren. Nach einem neueren Verfahren von A. HERZFELD und R. PASSER (*D. R. P.* 381 575 [1922]) gelingt die Isolierung beider Zuckerarten, wenn man bei der Fällung des Lävulosekalks darauf achtet, daß die Temperatur unter 10° bleibt, solange die Lösung alkalisch ist; dadurch wird die Zersetzung der Glucose vermieden. Der Lävulosekalk wird in bekannter Weise zerlegt. Das Filtrat wird mit Kohlensäure entkalkt, gelöster Kalk mit Oxalsäure oder Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat im Vakuum bei 30—40° eingedampft, um die Glucose zu gewinnen. Im Großbetriebe wurde auch ein Verfahren von T. S. HARDING (*Journ. Amer. chem. Soc.* 44, 1765 [1922]; Sugar 25, 406 [1923]) ausprobiert. Man invertiert den Zucker mit Invertase und läßt aus dem auf etwa 85% Trockensubstanz eingedickten Sirup erst soviel wie möglich Glucose auskrystallisieren. Dann verdünnt man wieder und fällt die Lävulose als Kalkverbindung. Aus dem Filtrat kann man eine weitere Menge Glucose isolieren. Der Erfinder verwendet zur Isolierung und Reinigung der Zucker Alkohol, was natürlich das Verfahren kompliziert und verteuert; s. auch H. I. WATERMAN, A. ROOSEBOOM, E. L. OBERG, *Chem. Weekbl.* 25, 50 [1928].

Analytisches. Lävulose gibt mit zahlreichen organischen Verbindungen Farbreaktionen, so mit Resorcin, Naphthoresorcin, β-Naphthol, Vanillin, Diphenylamin, mit Sesamöl u. s. w. Die meisten dieser Reaktionen sind unsicher, werden auch von anderen Ketosen, zum Teil auch von Aldosen gegeben. Zum Nachweis der Lävulose kann man die Tatsache verwenden, daß sie alkalische Kupferlösung schneller als alle anderen natürlichen Zuckerarten reduziert, daß sie im Gegensatz zu Glucose, Galaktose und Milchzucker von Mineralsäuren leicht zerstört wird, daß sie der Oxydation mit Brom wie andere Ketosen, aber im Gegensatze zu Aldosen, widersteht u. a. m. Die Abscheidung

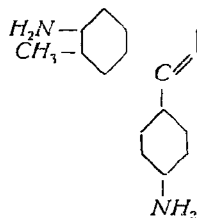
der Lävulose gelingt als Methylphenylhydrazon, als Methylphenylosazon, als Kalkverbindung und als Benzidinderivat. Zur quantitativen Bestimmung dient die Reduktion von FEHLINGscher Lösung. 1 *Mol.* Lävulose reduziert 4,86 *Mol.* CuO aus unverdünnter FEHLINGscher Lösung und 4,65 *Mol.* aus mit 4 *Vol.* Wasser verdünnter Lösung. Brechungs- und Drehungsvermögen der Lösungen werden gleichfalls zur quantitativen Bestimmung benutzt. Bei allen Verfahren ist sorgfältigste Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln notwendig. Die Verfahren, Lävulose neben anderen Zuckerarten, Glucose, Rohrzucker, Milchzucker, Dextrin u. s. w., quantitativ zu bestimmen, sind außerordentlich zahlreich, ein Beweis, daß sie alle prekär sind. Darauf einzugehen, ist hier nicht nötig. Es sei auf die Spezialwerke der Zuckerchemie, *Lunge-Berl* und die Zeitschriftenliteratur verwiesen.

Verwendung. Hauptverwendung findet Lävulose als Süß- und Nährstoff für Diabetiker (A. DANIEL, *Chem.-Ztg.* 42, 4 [1921]). Calarose ist ein Lävulosepräparat zu subcutaner und intravenöser Ernährung (C. V. NOORDEN, Therap. Monatsh. 34, 1 [1920]). Phosphorsäurederivate der Lävulose werden von *Bayer* im *D. R. P.* 334 250 [1918] und von der RHONEGESELLSCHAFT im *A. P.* 1 598 370; *Can. P.* 259 038 [1925] beschrieben, Calcium- und Eisenmangansaccharate aus caramelisierter Lävulose im *D. R. P.* 408 529 [1921] von M. STEINKÜHLER. Die Herstellung von Osonen, welche zur Ernährung von Diabetikern dienen sollen, beschreibt *Schering* (*D. R. P.* 439 115, 440 389 [1924]).

Gerbstoffe aus Resorcin und Lävulose stellt die *BASF* her (*D. R. P.* 388 680 [1920]; *F. P.* 540 495 [1921]; *E. P.* 189 190 [1921]). *M. L. B.* benutzen Lävulose, um Wismutverbindungen des Salvarsans und der 7-Jod-8-oxy-chinolin-4-sulfosäure in leichtlösliche Form zu bringen (*D. R. P.* 414 799 [1923] bzw. *D. R. P.* 416 329 [1923]).

G. Cohn.

Fuchsin (*Durand, Geigy*), kleine Krystalle; kleine Krystalle/101 S; MLB Pulver; Ia Diamant kleine Krystalle, IF, I kleine Krystalle; 75 (*I. G.*), 1858 von VERGUIN hergestellter basischer Triphenylmethanfarbstoff, dessen Entdeckung die planmäßige Fabrikation künstlicher Farbstoffe zur Folge hatte. Er entsteht durch Oxydation von Rohanilin, einem Gemisch von Anilin mit o- und p-Toluidin, dem sog. „Rotöl".



MEDLOCK und NICHOLSON verwendeten zuerst Arsensäure als Oxydationsmittel, 1860. Nach diesem Verfahren wurde lange Jahre im Großbetriebe gearbeitet, indem 1000 *kg* Rohöl (33,3 Tl. Anilin, 24 Tl. p-Toluidin und 42,7 Tl. o-Toluidin enthaltend und zwischen 190—198° übergehend, entsprechend dem *spez. Gew.* 1,008) mit 1500—1700 *kg* Arsensäure vom *spez. Gew.* 1,85—2,3 mit 60—70% As_2O_5 und höchstens 1% As_2O_3-Gehalt, frei von Salpetersäure, in einem eisernen Schmelzkessel während 8—10 h von 120° unter Rühren auf 180° und schließlich auf 190° erhitzt wurden. Das dabei übergehende Destillat, bestehend aus Anilin, viel o-Toluidin und wenig p-Toluidin nebst Wasser, die sog. „Echappés", wurde zur Darstellung von Safranin und Azofarbstoffen verwendet. Die in ähnlicher Weise wie nach dem folgenden Nitrobenzolverfahren aufgearbeitete Schmelze lieferte 35% des Rotöls als Fuchsin. Die Verunreinigung der Wasserläufe durch die Arsenabfälle und die Furcht der Käufer vor etwaigen giftigen Wirkungen des mit Arsensäure hergestellten Fuchsins führte zur Aufnahme des 1869 von COUPIER aufgefundenen Nitrobenzolverfahrens. Darnach dient Nitrobenzol als Oxydationsmittel bei Gegenwart von Eisenverbindungen als Sauerstoffüberträger. ²/₃ des Rotöls werden zunächst im emaillierten Kessel mit Salzsäure abgestumpft und bei 120—130° entwässert. Dann setzt man das letzte Drittel Rotöl, Nitrobenzol oder Nitrotoluol (etwas mehr als die Hälfte des Rotöls) und etwa 2—3% des Rotöls Eisenfeilspäne zu. Man erhitzt 10—12 h auf 160—180°. Die anfangs braune Schmelze wird immer lebhafter grün, während die „Echappés" (Wasser, unverändertes Rotöl und Nitrobenzol) übergehen. Diese treibt man zum Schluß durch Einleiten von Dampf durch die hohle Achse des Rührers vollständig ab und läßt die Schmelze durch den Auslaufstutzen in ausgekalkte Eisenkästen ablaufen. Aus der Schmelze werden die Verunreinigungen, wie Salmiak, Eisenchlorür und salzsaures Rotöl, mit heißer, kochsalzhaltiger Salzsäure ausgelaugt — man verwendet z. B. für 400 *kg* ursprüngliches Rotöl 50 *kg* Salzsäure, 1000 *kg* Salz und 2000 *l* Wasser — und die zurückbleibende Schmelze mit Wasser unter Druck ausgekocht. Aus der geklärten Lösung wird das Rohfuchsin ausgesalzen und unter Zusatz von etwas Salzsäure (1% von 30% HCl) umkrystallisiert. Man erhält so 42—50% des Rotöls an Fuchsin.

Eine Modifikation für die Aufarbeitung der nach COUPIER hergestellten Schmelze gibt FIERZ, S. 247, an. Darnach wird die rohe, gut zerkleinerte Schmelze mit 10%iger HCl, die 5% $NaCl$ enthält, ausgezogen (kongosauer), wobei Fuchsin, Cerise, Marron und Fuchsin in Lösung gehen; hieraut wird mit Soda versetzt und SO_2 eingeleitet, wobei nur Fuchsin als fuchsinschweflige Säure in Lösung geht, während die anderen Farbstoffe ungelöst bleiben. Die filtrierte hellbraune Lösung wird mit HCl versetzt und im Autoklaven auf 100° erwärmt, wobei Fuchsin zurückgebildet wird. Nach der Neutralisation der überschüssigen HCl mit Na_2CO_3 wird das Fuchsin dann mit Kochsalz gefällt.

Außer dem angegebenen salzsauren Rosanilin enthält „Fuchsin" stets etwas salzsaures p-Rosanilin, „Parafuchsin", ohne die vom o-Toluidin herrührende Methylgruppe, außerdem aber neuerdings auch höhere Homologe durch Beimischung von Xylidin zu dem Basengemisch. So erklärt sich das verschiedene Aussehen, der verschiedene Farbton und die mannigfache Namensbezeichnung der vielen Handelsmarken des Fuchsins. Das für die Ausfuhr nach dem Osten bevorzugte Fuchsinchlorhydrat, „Diamantfuchsin", bildet große, grüne Krystalle, die sich an den Wänden und an eingehängten Brettern beim langsamen Krystallisieren angesetzt hatten. Günstig wirkt auch der Zusatz von salzsaurem Anilin. Das Parafuchsin bildet nur kleine Krystalle und ist meist als Base im Handel.

Fuchsin soll sich in weichem Wasser und Alkohol klar lösen. Bronzierende Häutchen an der Oberfläche der Lösung lassen auf unreine Abfallware schließen. Es lassen sich nämlich aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisation noch weitere Fuchsinmengen aussalzen, die aber bereits ein gelbes Nebenprodukt, das Phosphin, mit sich niederreißen, wodurch der Farbton in das Bräunliche getrübt wird. Solche unreinen Fuchsinmarken kommen unter der Bezeichnung Fuchsinscharlach, Cerise, Grenadin, Juchtenrot und Marron in den Handel.

Die Verwendung des Fuchsins als Farbstoff, sei es auf tannierter Baumwolle oder auf Wolle, Seide und Leder, hat infolge seiner geringen Echtheiten sehr nachgelassen, sein Hauptabnehmer ist der farbenfrohe Orient geworden. Dagegen dient der größte Teil seiner Fabrikation der Erzeugung der sprit- und wasserlöslichen Sprit- und Wasserblau durch Phenylieren und Sulfurieren.

Fuchsin S (*I. G.*) ist der 1877 von Caro durch Sulfurierung von Fuchsin mit rauchender Schwefelsäure zur Di- und Trisulfosäure und Umwandlung in das saure Natrium- oder Ammoniumsalz erhaltene saure Triphenylmethanfarbstoff. *D. R. P.* 2096, 8764 (*Friedländer* **1**, 108 und 110). Metallisch glänzendes Pulver, in Alkohol fast unlöslich, in Wasser mit blauroter Farbe löslich. Trotz der geringen Licht- und Waschechtheit wegen des vorzüglichen Egalisierungsvermögens noch viel zum Färben von Wolle und Seide verwendet.

CH_3 — H_2N— NaO_3S— OH C —NH_2 —SO_3Na —SO_3H NH_2

Eine ähnliche Marke ist VC 31. *Ristenpart.*

Fucol (Deutsche Fucolwerke, Bremen) ist ein Lebertranersatz, hergestellt nach *D. R. P.* 157 292 als Auszug aus gerösteten Meeresalgen mittels Sesamöls. Olivgrünes Öl, Spuren von Jod enthaltend. Fucolpräparate mit Jodeisen, Guajacol, Phosphor und Malzextrakt mit Kalk. *Dohrn.*

Füllkörper dienen zur gegenseitigen Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten in Reaktionstürmen oder in Reaktionsräumen, daher auch Reaktionskörper genannt, mittels geeigneter Oberflächen (Reaktionsflächen), die einerseits von den Flüssigkeiten, andererseits von den Gasen bestrichen werden. Während die Flüssigkeiten von oben nach unten herabrieseln und stets neue Oberflächen den Gasen darbieten, nehmen diese entweder den gleichen Weg (Gleichstrom) oder den entgegengesetzten (Gegenstrom) oder ziehen in mehr oder weniger horizontaler Richtung (Querstrom) an ihnen vorüber. Die Oberflächen der Füllkörper empfangen die Flüssigkeit von den darüber stehenden Füllkörpern und geben sie auf die unteren Füllkörper ab. Sie sollen möglichst gleichmäßig berieselt werden, damit die vorbeistreichenden Gase in breiter Schicht auf sie einwirken können. Oberflächen, die auf der unteren Seite der Füllkörper liegen, kommen daher nur dann zur Geltung, wenn sie ebenfalls Flüssigkeit erhalten, was z. B. nicht möglich ist bei oben geschlossenen Hohlräumen. Man muß daher zwischen der wirksamen Oberfläche und der Gesamtfläche unterscheiden.

Die senkrechten Flächen ergeben den geringsten Widerstand bei der Gasdurchströmung, lenken jedoch, auch wenn sie gegeneinander versetzt aufgestellt sind, die Gase weniger ab und erzeugen weniger Wirbelungen, welche die Mischung der Gase und die Berührung mit den Flüssigkeiten begünstigen. Die waagrechten Flächen lenken die Gase besser ab, verengen jedoch den Durchtritt und erzeugen somit größeren Widerstand. Am zweckmäßigsten scheint es daher, die Flächen zwischen diesen beiden Extremen zu lagern und solche Füllkörper zu wählen, welche einerseits das Gas ablenken, andererseits aber möglichst wenig Widerstand geben. Die Füllkörper müssen eine genügende Festigkeit besitzen, da sie das Gewicht der auf ihnen ruhenden Schichten zu tragen haben, das nicht unbeträchtlich durch die anhaftenden Flüssigkeiten erhöht wird. Sie müssen auch dem Druck der Gase widerstehen, der sie zusammenzupressen versucht. Sie müssen ferner gegenüber den in Frage kommenden Temperaturen, namentlich gegenüber schroffem Temperaturwechsel, widerstandsfähig sein und auch gegenüber dem chemischen Angriff, da sonst der Aufbau Verschiebungen und Lücken erhält, die die Gleichmäßigkeit des Durchganges beeinträchtigen. Besondere Beachtung verdienen die von den Reaktionsflächen eingeschlossenen Zwischenräume, da diese dem Gasdurchtritt dienen. Sie dürfen weder zu eng noch zu weit sein, besonders bei nicht ganz reinen Gasen oder Flüssigkeiten durch die Schlammabsätze nicht behindert werden, müssen aber jedenfalls die Abführung der Ablagerungen durch kräftiges Spülen ermöglichen. Zu enge Zwischenräume führen zu Stauungen beim Gegenstrom der Gase und Flüssigkeiten und verlegen auch beim Gleichstrom den Weg in hohem Maße. Der Durchgang soll ferner in allen zur Stromrichtung senkrechten Schichten möglichst gleichmäßig ausfallen, damit das Verhältnis der reagierenden Gase und Flüssigkeiten konstant bleibt. Endlich soll ihr Aufbau möglichst einfach und stabil sein und keinen wesentlichen Druck auf die Seitenwände des Reaktionsraumes ausüben. Allen diesen Anforderungen nachzukommen, wozu noch eine große Anzahl spezieller zu rechnen wäre, ist begreiflicherweise nicht möglich; man muß daher von Fall zu Fall die geeigneten Füllkörper auswählen.

1. Holzfüllkörper. Handelt es sich z. B. um Gase und Flüssigkeiten, die indifferent sind wie Luft und Wasser, so benutzt man Strauchwerk, Reisig, Latten, Bretter, Stäbe, kräftige Späne und lagert die langgestreckten Körper meist in parallelen Schichten, aber gegenüber den darauf ruhenden um 90° versetzt und falls möglich auch gegenüber den parallelen etwas verschoben, um den Durchgang von der geraden Richtung abzulenken. Gezackte Ränder auf der unteren Seite der Bretter ergeben eine gleichmäßigere Verteilung der Flüssigkeiten. Dreh- und Hobelspäne sind wegen ihrer geringen mechanischen Festigkeit weniger geeignet, wohl aber Spaltfasern, Stroh, Schilfrohr, verholzte Pflanzenteile und für gewisse Zwecke auch angekohlte Hölzer. Die Wasserkühltürme (Kaminkühler) und Gradierwerke sind gewöhnlich in dieser Weise aufgebaut. In der Essigindustrie verwendet man zusammengerollte Buchenholzspäne (Bd. IV, 616), die wahllos aufeinandergeschüttet werden. UNION KÜHLERBAU (*D. R. P.* 343 400 und 352 495) benutzt mittels eines axialen Stabes vereinigte parallele Platten, deren Außenform ein Würfel oder eine Kugel ist, oder stellt solche Körper durch Ausfräsung von Kugeln und Würfeln her. Diese Körper werden regellos eingeschüttet.

2. Metallfüllkörper. Metalle, z. B. Eisen, werden in der einfachsten Form als Draht oder Drehspäne angewendet. Stückige Abfälle, wie Teile von Stäben, Platten und Kegeln, sind wegen ihres zu großen Gewichts unvorteilhaft. Drähte und Bleche in Form von Sieben werden über die gesamte Fläche gespannt oder zu Spiralen gewickelt oder als Drahtspiralen gekrümmt, gewolft, zu Bürsten und Stacheln vereinigt, um trotz ihrer Weichheit starre Körper zu erhalten. Die Bleche werden entweder für sich benutzt als Platten mit und ohne Staurand zur Flüssig-

keitsaufspeicherung, meist aber so aufgebaut, daß sie den Gasen und Flüssigkeiten einen Zickzackweg vorschreiben, oder sie werden mit Löchern, möglichst nach oben aufgebördelt oder gezackt, versehen, wodurch sie größere Festigkeit erhalten. Eine besonders glückliche Form hat RASCHIG (*D. R. P.* 286 122) mit seinen RASCHIG-Ringen (Abb. 237) geschaffen, indem er Blechstreifen von 0,8 *mm* Stärke zu solchen zusammendrückt, die gleichen Durchmesser und gleiche Länge erhalten (meist 25 *mm*). Sie können daher wahllos in die Reaktionsräume eingeschüttet werden und ergeben bis 220 m^2 Oberfläche in 1 m^3. Das Gewicht beträgt 630 *kg* und nimmt als Blechmaterial nur 80 *l* ein, somit bleiben 92% des Raumes für die Gasbewegung frei.

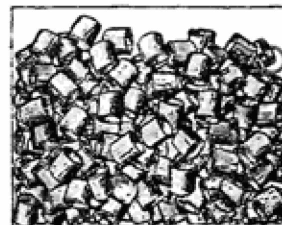


Abb. 237. RASCHIG-Ringe von F. RASCHIG, Ludwigshafen.

Die günstige Wirkung der RASCHIG-Ringe hat zu vielen Nachahmungen und Verbesserungen geführt; so sieht PRYM (*D. R. P.* 344 139) einen besonderen Steg im Innern vor, wodurch er die Oberfläche vermehren und die Festigkeit steigern will. Auch hat er die kreisförmige Gestalt durch eine dreieckige ersetzt und in dieser Stege und Prismen eingebaut, auch die Wände mit Löchern versehen, um die Oberfläche zu vergrößern. In ähnlicher Weise geht FUCHS vor, wie später bei den mineralischen Füllkörpern besprochen wird. Den Steg gestaltet FAIRLIE (*D. R. P.* 349 082) zu einer den ganzen Querschnitt ausfüllenden schraubenförmig gewundenen Zwischenwand, die mindestens mit einer vollständigen Windung versehen ist. Hierdurch werden die Gase und Flüssigkeiten gezwungen, einen schraubenförmigen Weg zurückzulegen. Die CHEMICAL CONSTRUKTION COMPANY (*D. R. P.* 349 434) läßt jedoch im Verlauf der Mittelachse eine durchgehende Öffnung frei, wodurch der Innenraum einer Wendeltreppe ähnelt. Die Füllkörper der *I. G.* (*D. R. P.* 457 966, Abb. 238) werden seit mehreren Jahren in größeren Mengen aus verschiedenen Metallen hergestellt und innerhalb der *I. G.*, besonders im Leunawerk, verwendet. Gegenüber den RASCHIG-Ringen und anderen Füllkörpern besitzen sie den Vorteil, daß sie ohne irgend welchen Blechabfall oder Materialverlust aus Blechstreifen maschinell gestanzt werden, wodurch der Herstellungspreis sehr billig kommt. Die Füllkörper ähneln Filtertrichtern mit gewellten Seitenflächen oder auch Blüten. Andere Erfinder haben die RASCHIG-Ringe mit Löchern versehen und anstatt der starken Wände Siebe verwendet, wodurch natürlich die Oberfläche vergrößert wird. Am nächsten liegt der Ersatz der Flächen durch Drahtspiralen. Diesen Weg hat DARLIER (*D. R. P.* 305 385) eingeschlagen. CHEMINOVA vergrößert die Wirkung in den Wendelring-Füllkörpern, indem sie mehrere Drahtringe zentrisch ineinander anbringt. Der Abstand und die Zahl der Windungen richten sich nach der Viscosität der verarbeiteten Flüssigkeiten. Die leichte Zusammendrückbarkeit der Drahtspiralringe behebt SCHÄFER (*D. R. P.* 449 935) durch Versteifungen untereinander oder längs des Mantels, wodurch selbst dünne Materialien verarbeitet werden können. In das Drahtgestell bringen WUSSOW und SCHIERHOLZ (*D. R. P.* 332 388) eine Spiraldrehung hinein, indem sie ein dreieckiges Prisma zu einer Spirale zusammendrehen. *D. R. P.* 321 078 (NITROGEN PRODUCTS & CARBIDE CO. LTD. und HARALD NIELSEN) verdreht drei auf einer Achse angeordnete Flügelwände zu einer schwachen Spirale, um hierdurch eine bedeutende Flächenvermehrung zu erreichen. Die immerhin nachgebenden und vor allen Dingen leicht zusammendrückbaren Drahtspiralkörper versteift FERNHOLZ (*D. R. P.* 330 356) durch elektrische Verlötung nach der Aufstellung, so daß das Ganze ein starrer Körper wird. Im Gegensatz hierzu legen SCHULZ und LORIOT (*D. R. P.* 441 000) großen Wert auf die Beweglichkeit der einzelnen Körper, indem sie aus Draht Ketten herstellen, die bündelweise aufgehängt sind und auf einem durchlochten Boden ruhen. Hierbei lassen die Kettenglieder nur enge Zwischenräume, welche in ganz feinen Strömen durchzogen werden. Zur Reinigung werden die Ketten hochgewunden und die einzelnen Kettenglieder in Reibung miteinander versetzt. Die Bleche werden auch zu Schalen verwendet, die mit oder ohne Ränder und Löcher den Gasen und Flüssigkeiten die Richtung vorschreiben. Die Schalen werden gewöhnlich in Horizontalschichten aufeinander aufgestellt, aber versetzt zwecks seitlicher Ablenkung.



Abb. 238. Füllkörper der *I. G.*

3. Mineralfüllkörper. Die mineralischen Materialien werden als Naturprodukt oder in Form keramischer Erzeugnisse als Füllkörper verwendet. Das Naturprodukt gibt bei der Zerkleinerung mehr oder weniger rauhe Spaltflächen, deren Zahl mit dem Zerkleinerungsgrade ansteigt. Quarz, Feuerstein, Granit, Syenit, Feldstein, Sandstein, Bimsstein, Tuffstein, Lavastein werden in dieser Weise vorteilhaft benutzt. Hierher kann man der Natur der Oberfläche nach auch den Zechenkoks rechnen, der aus der Kohle gewonnen wird. Die natürlichen Flächen kommen meist nicht in Frage, da sie zu glatt sind, auch muscheliger Bruch ist ungünstig. Daher sind

Glasscherben, Abfälle von Porzellan, Steinzeug, Quarzglas weniger zweckmäßig. Die Bruchkörper werden durch Aussortieren auf gleiche Größe gebracht, brauchen aber meist nur aufgeschüttet zu werden. Poröse Körper wie Lava wirken weniger durch ihre Porosität, wie man früher annahm, als durch die rauhen Flächen, die sie beim Zerkleinern ergeben.

Die Zahl der künstlich hergestellten keramischen Füllkörper ist außerordentlich groß, ihre Wirksamkeit dagegen in den wenigsten Fällen zahlenmäßig festgelegt. Die einfachste Ausführung bilden die hochkantgestellten Normalsteine, die zur vollen Ausnutzung ihrer Oberflächen allseitig frei mit Belassung der seitlichen Zwischenräume aufgestellt werden, aber in jeder Schicht um 90° versetzt und auch in den übereinanderstehenden Parallelschichten verschoben. Bei Umfassung der Seitenwände durch die benachbarten — etwa 5 *cm* Verband — wird der Aufbau stabiler, aber die Oberflächengröße geringer. Nach RABE (*Ztschr. angew. Chem.* **1904**, 80) kann man in 1 m^3 Reaktionsraum 8,25 m^2 Oberfläche, 37% freien Durchgangsquerschnitt und 1330 *kg* Füllkörpergewicht rechnen. Aus dieser Aufstellung haben sich verschiedene Verbesserungen entwickelt.

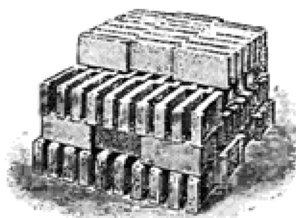
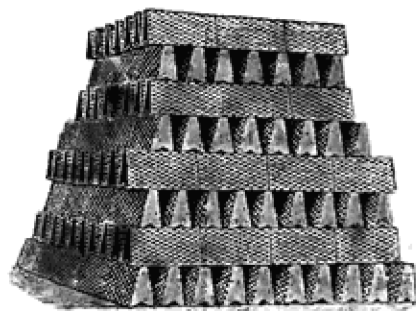
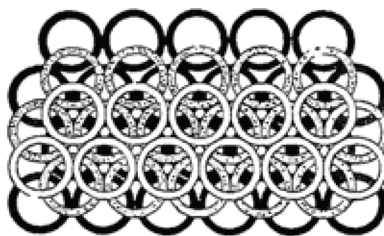

Abb. 239. Plattensteine RABE.


Abb. 240. Kegel der *D. T. S.*

Die Plattensteine RABE (Abb. 239) stellen aufrechtstehende schräggeriefte Platten mit Seitenrändern dar, die infolge des gegenseitigen Verbandes trotz ihrer geringen Grundfläche sicheren Halt besitzen. Sie ergeben in 1 m^3 Reaktionsraum 52,5 m^2 Oberfläche, 60% Durchgang und 818 *kg* Gewicht. Sie können auch schräg aufgestellt werden mit entgegengesetzter Neigung der parallelen Schichten, wodurch der Gasweg spiralförmig wird. Die Prismensteine (*D. R. P.* 209 681; Abb. 241) haben etwas geneigte schräggeriefte Wandungen, sind oben schmal, unten mit schwacher Höhlung versehen und stehen mit ihren Stirnseiten dicht aneinander. Durch ihre Gestalt und Aufstellung soll den Gasen der Weg nach oben behindert und den Flüssigkeiten seitliche Verschiebung gesichert werden, doch liegt die Gefahr nahe, daß schlammhaltige Gase oder Flüssigkeiten die Verengungen verstopfen und auch bei kräftiger Spülung nicht wieder freigeben. Die Tunnelsteine von NAVRATIEL (*D. R. P.* 335 817) sind ebenfalls oben enger und unten weiter, weisen jedoch eine durchgehende Höhlung auf, welche an den Rändern mit Aussparungen versehen ist. Hierdurch sollen die Gase abgelenkt werden. THEDE (*D. R. P.* 330 226) kommt auf die ursprünglichen Normalsteine zurück, versieht diese aber mit Abkantungen an den oberen Rändern sowie mit schrägen Kanälen von der einen zur anderen Seite. Hierdurch soll die Gaswirbelung begünstigt und die Oberfläche vergrößert werden.


Abb. 241. Prismensteine der VEREINIGTEN DAMPFZIEGELEI & INDUSTRIE A. G., Berlin.


Abb. 242. Zylinderfüllung für Glovertürme von WILSCH & CIE., Homberg a. Rh.

Ein anderes Prinzip stellen die Kegel von BETTENHAUSEN (Abb. 240) dar. Sie bestehen aus flachen Schalen mit Überlaufrändern und nach unten sich erweiterndem kegelförmigem Fuß als Auflage. Sie werden gewöhnlich so übereinandergestellt, daß ein Kegel 3—4 Kegel überdeckt. Auch Schalen mit kurzem Fuß werden angewendet und mit inneren Ablaufstutzen versetzen. Die Schalen eignen sich nur für reine Flüssigkeiten. Man zieht daher allgemein Ringe (Abb. 242) von 8—12 *cm* Höhe und 5—18 *cm* Durchmesser vor, u. zw. in senkrechter Aufstellung. Zur Vergrößerung der

Oberfläche werden sie von FUCHS mit Scheidewänden oder nach der *I. G.* (*D. R. P* 218779) mit dünnwandigen konzentrischen Ringen im Inneren ausgesetzt, auch mit Riefen in senkrechter, waagrechter oder schräger Richtung versehen. Die LURGI APPARATEBAU G. M. B. H., Frankfurt a. M., verwendet Spiralriesler. Dies sind ähnlich dem oben beschriebenen Patent 349434 Ringe mit innerem spiralförmigem Steg, wobei die Mittelachse freigelassen ist. Hierdurch soll den Gasen und Flüssigkeiten ein Spiralweg vorgeschrieben werden.

In einfacherer Weise sucht BIEBRICH (*D. R. P.* 299805) den Gas- und Flüssigkeitsweg zu verlängern durch Erweiterung der Bodenränder des Zylinders und durch Aufbringung von Ringrippen und Aussparungen. Hierdurch sollen die Berührungsflächen der nebeneinander liegenden Körper verringert und dementsprechend die Berieselungsflächen vergrößert werden. Es mag hier nochmals zurückgekommen werden auf die RASCHIG-Ringe (*D. R. P.* 286122), da diese ebenfalls aus keramischem Material angefertigt werden, u. zw. sowohl in Porzellan wie in Steinzeug und Schamotte. Sie werden einfach eingeschüttet und ergeben keine Schlammablagerungen, die nicht durch kräftiges Spülen beseitigt werden können. Die wahllose Schüttung kann auch bei Ringen von etwa 12 *cm* Durchmesser und Höhe vorgenommen werden sowie bei den Ringen von BIEBRICH. Noch günstiger glaubt FUCHS bei der wahllosen Schüttung seine Zwillingskörper lagern zu können, welche man sich aus den beiden Hälften eines Ringes in der Form eines)(zusammengesetzt denken kann. In Weiterbildung dieses Prinzips stellt er Flügelkörper von etwa 1 *cm* Dicke her sowie Gitterkörper, die besonders großen Flächenreichtum ergeben sollen. Die günstige Lagerung der RASCHIG-Ringe rührt von der Gleichheit des Durchmessers und der Höhe her, welche Eigenschaften auch den Kugeln zukommen, die glatt, gerieft, gelocht und ausgehöhlt verwendet werden können. Die GUTTMANNschen Hohlkugeln (*D. R. P.* 91815, Abb. 243) sind von düsenartigen Löchern durchbrochen und gewähren daher den Gasen und Flüssigkeiten in jeder Lage leichten Durchgang. Sie sind für schmutzige Medien nicht zu gebrauchen und kommen in der Anfertigung ziemlich teuer. Die Vollkugeln dagegen haben im Verhältnis zu ihrem Gewicht eine zu geringe Oberfläche.



Abb. 243. GUTTMANNsche Hohlkugeln der DEUTSCHEN STEINZEUGWARENFABRIK, Friedrichsfeld.

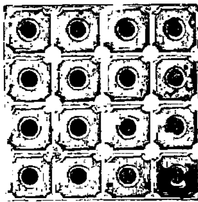


Abb. 244. Oberseite.

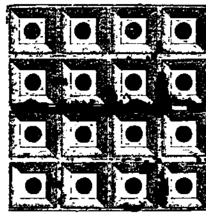


Abb. 245. Unterseite.



Abb. 246. Querschnitt.

Platten nach LUNGE-ROHRMANN der *D. T. S.*

Platten sind von LUNGE (*D. R. P.* 35126, Abb. 244–246) und KYPKE (*D. R. P.* 97208) eingeführt worden. Die LUNGE-Platten besitzen gegeneinander versetzte Löcher, deren Einläufe durch Scheidewände gegeneinander abgegrenzt sind, während die Abläufe durch besondere Abtropfränder getrennt gehalten werden. Sie liegen horizontal übereinander, während die KYPKE-Platten, auch Sternplatten genannt, mit 45° Neigung nebeneinander liegen und gewissermaßen den oben angegebenen BETTENHAUSEN-Kegeln als Grundlage dienen, insofern sie Auflaufschalen, Überlaufrillen und -ränder tragen, die die Flüssigkeiten gut verteilen. Sie können nicht verschlammen, da sie keine wesentlichen Vertiefungen aufweisen, im Gegenteil leiten sie etwaige Absätze nach den sternförmig sich verbreiternden Rillen ab. Die einzelnen Etagen der KÜPKE-Platten sind um 90° gegeneinander versetzt und die parallelen Schichten entgegengesetzt geneigt aufgebaut. Zur besseren Durchmischung der Gase hat man die Löcher der LUNGE-Platten mit Spiralen oder Rippen versehen, doch wird hierdurch der Widerstand vergrößert.

Nur gestreift mögen hier die komplizierten Einsätze der Fraktionierkolonnen-Apparate werden (Bd. **III**, 614), bei denen meist die Gase durch die Flüssigkeiten hindurchgezwängt werden, ferner die KUBIERSCHKY-Kolonnen (Bd. **II**, 673), die Überhitzerräume u. s. w. Die oben angegebenen Füllkörper können nämlich auch für diese Apparate mit Vorteil gebraucht werden, wenn sie auch meist für Wasch-, Reinigungs-, Entstaubungs-, Trocken-, Kühl-, Absorptions-Apparate verwendet werden. So werden sie in der Schwefelsäure-, Salzsäure-, Salpetersäure-, Essigsäure-Industrie und für viele andere Zwecke mit Vorteil gebraucht; sie dienen sowohl für kalte wie für warme Gase, für neutrale, alkalische, saure Flüssigkeiten.

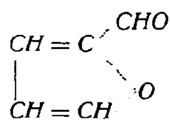
Besonders strenge Anforderungen an die Füllkörper stellt der Gloverturm der Schwefelsäurefabriken, da in ihm heiße und mehr oder weniger staubige Röstgase zusammen mit Salpetersäuregasen und herabrieselnder Schwefelsäure in Reaktion treten. Die kurz Glovers teine benannten Füllkörper müssen aus besonderem hitze- und säurefestem keramischen Material, meist Schamotte oder Klinker, hergestellt sein. Sie müssen zur Fernhaltung von Flugstaubablagerungen frei von Vertiefungen sein, in denen Flüssigkeit stagnieren kann. Ihre Reaktionsflächen müssen mehr oder weniger geneigt und ständiger Berieslung zugänglich sein. Ihre Zwischenräume dürfen nicht zu eng oder schmal sein, ihr Material darf selbst bei wiederholter Luftlagerung keine Abbröckelung ergeben. Der Aufbau muß durchaus stabil sein. Geringere Anforderungen an Temperaturbeständigkeit stellt der GAY-LUSSAC-Turm, doch muß auch hier das Material säurefest sein. Abgesehen von den natürlichen Baustoffen, wie Volviclava, Sandstein, Granit, Bimsstein — für den GAY-LUSSAC-Turm kommt auch Koks in Frage — eignen sich die Normalsteine, Plattensteine, Prismensteine, Ringe am besten, nicht dagegen Schalen, Kugeln und Lochplatten. Letztere höchstens für den GAY-LUSSAC. Bei der Kondensation der Salpetersäure, die durch Verbrennung von Luft oder Ammoniak hergestellt wird, muß das Material natürlich vollständig salpetersäurefest sein. Neben Schamotte kommen Steinzeug und Klinker in Frage. Da diese Säure keine Absätze bildet, ist die Form der Füllkörper nicht so wesentlich. Gewöhnlich verwendet man übereinander geschüttete Ringe von 10—12 *cm*.

Literatur: LUNGE, Schwefelsäurefabrikation, 1916; SINGER, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirkschaft, 1923. *H. Rabe.*

Fulmargin (PHYS. CHEM. LAB. H. ROSENBERG, Freiburg i. Br.) ist eine durch elektrische Zerstäubung gewonnene 1‰ige Silberlösung. Anwendung bei Gelenkerkrankungen. Ampullen zu 5 cm^3. *Dohrn.*

Fulminate s. Explosivstoffe (Bd. **IV**, 709).

Furfurol, Furfural, Furol, Furanaldehyd, Brenzschleimsäurealdehyd,



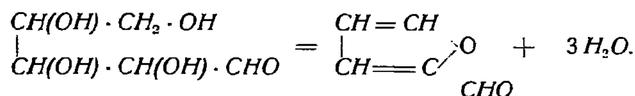
entdeckt von J. W. DOEBEREINER (*A.* **3**, 141 [1832]), ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft dunkel färbt und allmählich völlig zersetzt, sich aber, in geschlossenen Gefäßen im Dunkeln aufbewahrt, beliebig lange hält. Ep — 36,5°; Kp_{760} 161,7°; Kp_{37} 77,0°; Fp 56°; $D^{20}_{vac.}$ 1,1598; $D^{25}_{vac.}$ 1,1545; n_D 1,52608. Furfurol löst sich in Wasser und nimmt seinerseits Wasser auf. Die gesättigte wässerige Lösung enthält bei 16° 8,12% Furfurol, bei 27° 8,72%, bei 44° 9,80%, bei 61° 11,9%, bei 66° 12,5%, bei 92° 17,0%. Mit Wasser gesättigtes Furfurol enthält bei 8° 96,5% Furfurol, bei 26,6° 94,6%, bei 37° 93,3%, bei 44° 92,8%, bei 65° 90,9%, bei 70° 90,3%, bei 84° 88,0%, bei 96° 84,5%. Über die wechselseitige Löslichkeit von Furfurol und Wasser s. auch ROTHMUND, *Ztschr. physikal. Chem.* **26**, 454 [1898]. Ein Furfurol-Wasser-Gemisch mit 18,4% Furfurol kocht bei 97,9°.

In seinem chemischen Verhalten zeigt Furfurol die größte Ähnlichkeit mit dem Benzaldehyd. Es liefert bei der Oxydation mit den üblichen Mitteln Brenzschleimsäure, mit Chlordioxyd beträchtliche Mengen von Maleinsäure (E. SCHMIDT, W. HAAG und L. SPERLING, *B.* **58**, 1400 [1925]; s. auch W. V. SESSIONS, *Journ. Amer.*

chem. Soc. **50**, 1696 [1928]), bei elektrolytischer Oxydation neben dieser Bernsteinsäure (Z. H. R. KENKYUJO, *E. P.* 253 877 [1926], übertragen von T. YABUTA). Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Furfurol liefert Furfuralkohol (Kp_{15} 75—76°; D^{16}_{4} 1,1359; n^{16}_{D} 1,4940) und Brenzschleimsäure, die Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator Furfuralkohol und Methylfuran (SOC. ANON. DES DISTILLERIES DES DEUX-SÈVRES, Frankreich, *F. P.* 639 756 [1927]). Mit Ammoniak erhält man Hydrofurfuramid $(C_5H_4O)_3N_2$ (*Schmelzp.* 117°), mit aromatischen Aminen Furalaniline, unter Umständen auch tief gefärbte Verbindungen, die eine offene Kohlenstoffkette enthalten, mit Dimethylanilin in üblicher Weise ein Analogon des Malachitgrüns. Mit Acetaldehyd kondensiert, liefert Furfurol Furfuracrolein, das Analogon des Zimtaldehyds.

Von dem physiologischen Verhalten des Furfurols sei erwähnt, daß es lokal anästhesierend und bei innerer Verabreichung größerer Dosen lähmend wirkt. Die tödliche Dosis für Kaninchen beträgt 0,8 cm^3 pro 1 *kg*, für Katzen und Hunde 0,12 cm^3. Eine 2%ige Lösung hindert die Gärung der Glucose. Die bactericide Wirkung ist etwa ein Viertel so stark wie die des Phenols.

Darstellung. Furfurol findet sich im rohen Holzessig, im Fuse'öl, im Vorlauf mancher ätherischer Öle (Nelkenöl). Es bildet sich bei der Destillation zahlreicher Zuckerarten und Glucoside, von Mehl, Kleie, Algen, Flechten u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure. Fast quantitativ entsteht es auf diesem Wege aus Pentosen wie Arabinose und Xylose (Kirschgummi, Holzgummi), so daß die Ausbeute ein Maß der im Ausgangsmaterial vorhandenen Pentosen (Pentosane) ist:



$$\begin{matrix} CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH \\ | \\ CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO \end{matrix} = \begin{matrix} CH=CH \\ | \qquad \quad \rangle O \\ CH=C\langle \\ \qquad CHO \end{matrix} + 3\,H_2O.$$

Alle cellulosehaltigen Materialien geben bei der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) Furfurol. Besonders zweckmäßig erwies sich bei Versuchen in kleinem Maßstabe die Behandlung dieser Rohstoffe mit trockenem Dampf bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (H. PRINGSHEIM, *Cellulosechemie* **2**, 123 [1921]). Nach diesem Verfahren erhält man aus Stroh 9,48% Furfurol, aus Flachsschäben 10,11%, aus Haferhülsen 6,72%, aus Nadelholz maximal 3,72%, bei Versuchen in technischem Ausmaße aus Stroh 5,60—8,31%, aus Holz 3—3,5%. Verfahren, die in mehr oder minder abgeänderter Form die Darstellung von Furfurol aus solchen Rohstoffen bezwecken, werden von V. RAISIN (*E. P.* 446 871 [1912]), H. O. V. BERGSTRÖM (*Schwed. P.* 40482 [1913]), A. und E. LEDERER (*F. P.* 464 608 [1914]), INTERNATIONAL PRECIPITATION Co, Los Angeles (*A. P.* 1 554 581 [1924]), G. MEUNIER (*F. P.* 609 191 [1925]), VICKERS LTD. und O. D'LUCAS (*E. P.* 298 800 [1927]) beschrieben. E. RICARD (*D. R. P.* 348 147 [1920]; *F. P.* 485 967 [1918]; *A. P.* 1 322 054 [1919]) empfiehlt Kapokabfälle als Ausgangsmaterial und stellt auch die Bedingungen zur Erzielung höchster Ausbeuten fest. Er tränkt die Abfälle mit 13—14%iger Salzsäure und leitet einen kräftigen Dampfstrom durch die Masse. Das nach Maßgabe seiner Bildung sofort übergehende Furfurol wird möglichst schnell von dem sauren Medium getrennt und durch Vakuumdestillation entwässert. Reisspreu ist gleichfalls ein guter Rohstoff (Ausbeute 4%, daneben 11% Natriumacetat) (F. SCURTI und C. E. ZAY, Staz. sperim. agrar. Ital. **52**, 278; *Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 1105), desgleichen Weizenkleie, aus der man durch Destillation mit 1 Tl. *konz.* Schwefelsäure und 3 Tl. Wasser etwa 3% Furfurol gewinnt, ein Verfahren, das früher ganz allgemein zur Darstellung des Aldehyds in kleinen Mengen gedient hat.

Für die Darstellung im großtechnischen Betriebe kommen aber nur 2 Ausgangsstoffe in Betracht, weil sie in beliebiger Menge zur Verfügung stehen, nämlich Haferhülsen und Maiskolben. Die Darstellung aus diesen Produkten wird in den Vereinigten Staaten, in denen Hafermehl weit mehr als auf unserem Kontinent als Nahrungsmittel beliebt ist und Mais in riesigstem Ausmaße angebaut wird, ausgeführt. Zukunftsmöglichkeiten bietet vielleicht auch die Darstellung aus Holz, auf die wir nach Beschreibung der beiden ersten Verfahren kurz zu sprechen kommen.

1. Darstellung von Furfurol aus Haferhülsen. Das Verfahren wird von der QUAKER OATS Co, Cedar Rapids, Va, U. S. A., ausgeführt (THE QUAKER OATS Co, *E. P.* 203691 [1923]; *F. P.* 570531 [1923]; F. B. LA FORGE, C. W. TOOKE, G. H. MAINS und W. F. CLARKE, *E. P.* 207116 [1923]; D. H. KILLIFFER, *Ind. engin. Chem.* **18**, 1217 [1926]; ANONYMUS, *Chem. Trade Journ.* **79**, 761 [1926]; H. J. BROWNLEE, *Ind. engin. Chem.* **19**, 422 [1927]; *Chem.-Ztg.* **1927**, 240). Die Hülsen werden von den Körnern zwischen besonders geschärften Mahlsteinen entfernt, durch Windsichter von dem Korn getrennt und gemahlen. Sie enthalten 32—35% Pentosane, 35% Cellulose und 10—15% Lignin.

Die Hydrolyse erfolgt nach dem Anfeuchten mit etwa 5%iger Schwefelsäure durch Dampf unter 4 *Atm.* Druck. Das Furfurol wird dann abgeblasen und durch Fraktionierung vom Wasser getrennt. 6 Arbeiter genügen, um in 3 Schichten à 6—8^h etwa 2500 *kg* Furfurol herzustellen.

Die Kocher stellen liegende Stahldruckkessel von 2,4 *m* Durchmesser und 37 *m* Länge dar, die sich langsam um ihre Längsachse drehen. Durch jeden Lagerzapfen führt eine Frischdampfleitung, die in einen im unteren Teil des Kochers befindlichen Verteiler mündet, und eine Leitung für das entweichende Furfurol-Dampf-Gemisch, die mit einem im oberen Teil des Kessels liegenden Verteiler in Verbindung steht. Vorsprünge an der inneren Kesselwandung dienen zum Rühren des Inhalts. Die Kessel sind mit dünnem Kupferblech ausgekleidet, und die Leitungen bestehen ebenfalls aus Kupfer.

Man beschickt die Kessel durch ein Mannloch mit 2250 *kg* Haferhülsen, 630 *kg* Wasser und 45 *kg konz.* Schwefelsäure, bringt durch Einleiten von Dampf den Druck auf 4 *Atm.* und erhält ihn nach Öffnen des Auslaßventils 6—8^h auf dieser Höhe. Das Furfurol-Dampf-Gemisch strömt in einen großen Zylinder, in dem sich seine Geschwindigkeit sehr verlangsamt und die mitgerissenen Hülsen abgeschieden werden. Dann gelangt es in eine Kupferkolonne, 20 Platten enthaltend, in der die Kondensation des Dampfes und die Trennung des Furfurols vom Wasser vor sich geht. Zwischen der 12. und 13. Platte tritt das Furfurol-Dampf-Gemisch ein, geht aufwärts durch 6 Platten, gelangt in eine Abscheidekammer und schließlich in einen wassergekühlten Röhrenkühler. Das entstehende Gemisch von Furfurol und Wasser wird auf die Spitze der Kolonne gepumpt und läuft durch die oberste Platte in die Abscheidekammer, in der das nicht gelöste Furfurol abgetrennt wird, während das mit Furfurol gesättigte Wasser 19 Platten durchwandert, um schließlich, vom gelösten Furfurol befreit, am Boden der Kolonne in die Abwasserleitung zu gelangen. Die unteren 12 Platten werden durch niedrig gespannten Dampf vom Boden der Kolonne aus beheizt. Das mit Wasser gesättigte Furfurol wird in Mengen von 270—360 *kg* der Abscheidekammer entnommen und in einem besonderen Apparat im Vakuum vom Wasser befreit, so daß es schließlich 98—99% Furfurol enthält.

2. Darstellung von Furfurol aus Maiskolben (corncobs). Dieses Verfahren ist zwar sehr gut ausgearbeitet, aber wohl nicht dauernd in Betrieb. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß das Verfahren sich nur dann rentiert, wenn man minderwertigen, für Ernährungszwecke nicht brauchbaren Mais zur Verfügung hat. Ausführliche Angaben über Laboratoriumsversuche und die technische Ausgestaltung des Prozesses findet man bei F. B. LA FORGE und HUDSON, *Journ. Ind. engin. Chem.* **10**, 925 [1918]; LA FORGE, *A. P.* 1285247; K. P. MONROE, *A. P.* 1357467 [1920]; *Chem. Age* **28**, 332 [1920]; *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 133, 499, 823 [1921]; F. B. LA FORGE, ebenda **13**, 1024 [1921]; *Ind. engin. Chem.* **15**, 499 [1923]; derselbe und G. H. MAINS, ebenda **15**, 823, 1057 [1923]; derselbe, ebenda **16**, 130 [1924]; derselbe und G. H. MAINS, ebenda **16**, 356 [1924].

Das Verfahren wird verschieden ausgeführt, je nachdem man nur auf Furfurol hinarbeitet oder gleichzeitig die im Mais enthaltenen Gummistoffe (Pentosanlösungen, „pentosan adhesives"), die als Klebstoffe Verwendung finden können, gewinnen will. Kurzes Erhitzen der Maiskolben mit Wasser allein unter Druck liefert Furfurol neben der Gummilösung, langes Erhitzen mit Wasser oder Erhitzen unter Zusatz von Säuren zersetzt auch die Pentosane und gibt entsprechende Mehrausbeute an Furfurol, und schließlich kann man natürlich auch die Gummilösung erst isolieren und sie dann durch Hydrolyse mit Säuren in Furfurol überführen. Die beste Ausbeute an Furfurol durch bloßes Erhitzen mit Wasser erzielt man bei einer Temperatur von 180—185° bei 2stündiger Dauer, wenn das Verhältnis von Wasser zum Material 4 : 1 ist, nämlich 6%. Erneutes Erhitzen der Lösung gibt ein weiteres Quantum Furfurol, im ganzen 7,76%. Als Nebenprodukte entstehen Aldehyd, Methylalkohol und etwas Essigsäure. Bei einer derartigen Dauer des Erhitzens werden alle Pentosane zerstört, während man bei nur ¼—½stündigem Erhitzen nur etwa 1—1½% Furfurol gewinnt und als Hauptprodukt die Gummilösung, die zur Verwendung als Klebstoff durch Eindampfen auf etwa 28° *Bé* durch Eindampfen konzentriert wird. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt etwa ein Viertel des angewandten Kornes. Durch Zusatz von Säuren zum Wasser kann man die Zersetzung der Pentosane natürlich wesentlich beschleunigen und die Ausbeute an Furfurol weiter erhöhen. Am vorteilhaftesten arbeitet man mit Schwefelsäure und Schwefeldioxyd. Mit ersterer erzielt man die Höchstausbeute an Furfurol, nämlich 9,74% des Maisgewichtes, wenn man von ihr 0,75% des Maises, die 3fache Menge Wasser

von ihm nimmt und 2h unter Druck auf 180° erhitzt. Unökonomisch ist es sicher, zunächst *konz.* Gummilösungen herzustellen und diese durch Erhitzen mit verdünnten Säuren zu zersetzen. Man gewinnt freilich durch Kochen von 500 *g* des Gummis (28° *Bé*) mit 500 *g* Wasser und 150 *g konz.* Schwefelsäure nicht weniger als 26% des — festgedachten — Ausgangsstoffes an Furfurol.

3. Darstellung von Furfurol aus Holz. Gleich dem vorbeschriebenen Verfahren ist auch die Darstellung von Furfurol durch Hydrolyse von Holz noch nicht zu dauernder technischer Ausführung gelangt. Die Darstellung hängt eng mit dem Problem der Verzuckerung des Holzes zusammen. Es wird die Erzeugung von Glucose bzw. Alkohol aus dieser angestrebt, und Furfurol fällt unter anderm als Nebenprodukt an. Grundlegend sind für das Verfahren die Patente von A. CLASSEN (*D. R. P.* 376 418 [1918]; *F. P.* 518 140 [1919] und *Zus. P.* 24882 [1920]; *Schw. P.* 93575 [1919]; *E. P.* 164 329 [1921]; *Zus. P.* zu *E. P.* 142 840; *Can. P.* 233 595 [1921]). Man erhitzt Sägespäne erst mit Wasser allein unter Druck, um sie der nachfolgenden Einwirkung von Säure leichter zugänglich zu machen. Dann werden 1000 *kg* Späne mit 10 *kg* 30%iger Salzsäure, 200 *l* Wasser, der 1,98 *kg* SO_3 entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure (*D* 1,04—1,21) und 1 *kg* Schwefeldioxyd auf 160—170° 20' in drehbaren, mit säurefesten Steinen gefütterten Autoklaven erhitzt. Die Mischung obiger Säuren soll für den Aufschluß besonders vorteilhaft sein. Die flüchtigen Produkte — außer Furfurol auch Methylalkohol, Aceton, Essigsäure Aldehyd, α-Pinen, Cymol — werden dann schnell abgeblasen. Die Ausbeute an Furfurol beträgt 2,5%, an Glucose 36,5%. Im Großbetriebe wurden jedoch stets weniger als 1% Furfurol erhalten. Es geht wohl nur ein Teil der Pentosane in den Aldehyd über; ein anderer Teil gelangt nicht zur Kondensation, wird auch wohl schon während des Erhitzens zerstört, namentlich wenn das Abblasen nicht schnell genug vor sich geht. Das Furfurol wird weiter zum Teil von der rückständigen Masse sehr festgehalten, so daß man Vakuum anwenden muß, um es überzutreiben. Die Glucose kann als solche isoliert oder durch Vergärung in Alkohol übergeführt werden (vgl. Bd. I, 708; E. HEUSER, *Cellulosechemie* 1, 41 [1920]; derselbe, L. ZEH und B. ASCHAN, *Ztschr. angew. Chem.* 36, 37 [1923]).

Analytisches. Furfurol gibt mit Sesamöl und rauchender Salzsäure eine rote Färbung (BAUDOUINsche Reaktion). Mit aromatischen Basen erhält man in Eisessiglösung intensive Färbungen, so mit Xylidin (Anilin) eine rote (H. SCHIFF, *B.* 20, 541 [1887]; *A.* 239, 380 [1887]), mit Benzidin eine violette Färbung (P. N. VAN ECK, Pharmaz. Weekblad 60, 1204 [1923]). Über Farberscheinungen beim Erhitzen mit Alkaloiden und Schwefelsäure s. L. EKKERT, *Chem. Ztrlbl.* 1928, I, 1559. Auch Phenole liefern beim Erhitzen mit Furfurol unter Zusatz von Salzsäure Färbungen, die zum Nachweis des Aldehyds geeignet sind (D. SCHENK und H. BURMEISTER, *Chem.-Ztg* 39, 465 [1915]; D. SCHENK, *Apoth. Ztg.* 30, 382 [1915]). Am empfindlichsten ist die Reaktion mit Orcin. Der entstehende blaue Farbstoff läßt sich mit Isoamylalkohol ausschütteln. Noch 1 Tl. Furfurol in 600 000 Tl. Wasser ist erkennbar (E. JUSTIN-MUELLER, Journ. Pharm. Chim. [7] 24, 334 [1921]). Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Furfurol mittels der Orcinfärbung s. P. FLEURY und G. POIROT, Journ. Pharm. Chim. [7] 26, 87 [1922]. Zur quantitativen Bestimmung von Furfurol eignet sich am besten das TOLLENSsche Verfahren, beruhend auf der Darstellung eines unlöslichen Kondensationsproduktes mit Phloroglucin (*B.* 24, 3580 [1891]; KRÜGER und TOLLENS, *Ztschr. angew. Chem.* 9, 43 [1896]; s. auch H. PRINGSHEIM und E. KUHN, *Ztschr. angew. Chem.* 32, 286 [1919]; H. D. STEENBERGEN, Pharmaz. Weekblad 55, 782; *Chem. Weekbl.* 15, 784 [1918]). Auch ein Kondensationsprodukt mit Thiobarbitursäure wird zur Bestimmung empfohlen (A. W. DOX und G. P. PLAISANCE, *Journ. Amer. chem. Soc.* 38, 2156 [1916]). Bestimmung mit saurer Bromid-Bromat-Lösung s. N. C. PERVIER und R. A. GORTNER, *Ind. Engin. Chem.* 15, 1167, 1255 [1923].

Verwendung. Seitdem Furfurol ein großtechnisches Produkt geworden ist — es ist z. Z. der billigste Aldehyd, der 16—17 Cent per lbs. kostet —, hat man mannigfachste Verwendung dafür gefunden und in Vorschlag gebracht, u. zw. hauptsächlich in den Vereinigten Staaten, woselbst etwa 500 000 lbs. jährlich erzeugt werden. Die industrielle Verwertung ist hier besonders dem AMERICAN BUREAU OF CHEMISTRY zu verdanken sowie den MINER LABORATORIES OF CHICAGO, welche letztere mit dem englischen Konzern der QUAKER OATS COMP. LTD. zusammenarbeiten. In Deutschland hatte während des Weltkrieges der „Kriegsausschuß für Ersatzfutter" ein Preisausschreiben erlassen, um für das bei der Strohaufschließung anfallende Produkt neue Verwendungen zu finden.

Furfurol ist ein gutes Lösungsmittel für Nitro- und Acetylcellulose und gelatiniert diese Ester (F. STEIMMIG, *D. R. P.* 307 075 [1917]; G. MEUNIER, *F. P.* 23822 [1917]; *Zus. P.* zu *F. P.* 472 423; G. BONWITT, *F. P.* 519 536 [1919]). Daher eignet es sich zur Herstellung von Nitrocellulosesprengstoffen (*Heyden, D. R. P.* 302 460 [1917]) und Kunstmassen aus Celluloseestern (ELLIS-FOSTER COMP., *A. P.* 1 558 442 [1924]). Sein Lösungsvermögen für diese Ester, für Wachse und Harze macht es zur Fabrikation von Lacken, Schuhcreme, Lederkonservierungsmitteln (CH. COFFIGNIER, *Bull. Soc. chim. France* [4] 27, 865 [1920]) geeignet, zur Entfernung von Lack- und Firnisanstrichen (G. H. MAINS, *A. P.* 1 381 485 [1920]; CITIZENS OF THE UNITED STATES, *A. P.* 1 483 587 [1923]), zur Trennung vulkanisierten Kautschuks von mineralischen Bestandteilen und zur Regenerierung von Kautschuk

(A. DUBOSC, *Caoutihouc et Guttapercha* **16**, 9957 [1919]), zur Darstellung eines Klebemittels aus Kautschukmilch (TAYLORALL INC., *A. P.* 1 566 566 [1924]). Man will Furfurol als Bestandteil von Seifen verwenden (ASCHKENASI, *D. R. P.* 356 437 [1920]); eine Casein-Furfurol-Lösung soll ein Desinfektionsmittel abgeben (ASCHKENASI, *D. R. P.* 389 422 [1921]). Da Furfurol tief in Holz eindringt, hat man es zur Behandlung von Baumverletzungen empfohlen. In großen Mengen wird der Aldehyd in Amerika zum Beizen von Tabak gebraucht. Ob er sich zur Bekämpfung der Fliegenplage bewähren wird — auch in Amerika in Vorschlag gebracht —, mag abgewartet werden. Pflanzenschutzmittel unter Verwendung von Furfurol stellt die CHEM. FABR. Dr. HUGO STOLTZENBERG (*D. R. P.* 448 446) her. Da Furfurol auch ohne Docht mit heller und wenig rußender Flamme brennt, soll es als Leuchtstoff dienen (L. ELKAN ERBEN G. M. B. H., *D. R. P.* 308 401 [1917]). Als Betriebsstoff für Explosionsmotoren empfiehlt es B. TEUFER (*D. R. P.* 312 201 [1918]). Schließlich will die QUAKER OATS COMP. (*E. P.* 203 692 [1923]; *F. P.* 570 532 [1923]) anatomische Präparate mit Furfurol härten. In Deutschland dient Furfurol zur Erkennung von Margarine, die nach gesetzlicher Vorschrift 10% Sesamöl enthalten muß, mittels der bekannten Farbreaktion.

Eine beträchtliche Ausdehnung hat die Fabrikation von Kunstharzen aus Furfurol erlangt. Nicht minder reaktionsfähig als Formaldehyd liefert Furfurol vielfach amorphe, harzartige Produkte. Zum Unterschied von den Formaldehydharzen sind aber die Furfurolharze stets tief dunkel gefärbt, so daß ihre Verwendungsmöglichkeit nicht annähernd so groß wie die der Furfurolharze ist. Grundlegend für die Herstellung von Furfurolharzen aus Phenolen ist die Arbeit von E. BECKMANN und E. DEHN (Kgl. preuß. Akad. Wiss. **1918**, 1201). Die späteren Arbeiten und Patentschriften bringen fast nur Erweiterungen und Modifikationen der von diesen Forschern erhaltenen Resultate. Es sei verwiesen auf: F. STEINITZER, *D. R. P.* 305 624 [1917]; G. MEUNIER, *F. P.* 23821 [1917]; *Zus. P.* zu *F. P.* 472 384; FELTEN & GUILLEAUME CARLSWERK AKT.-GES., Köln-Mülheim, *D. R. P.* 363 917 [1917]; BAKELITE GES. M. B. H., Berlin, *Ö. P.* 86764 [1919]; *D. R. P.* 340 989 [1919]; CANADIAN ELECTRO PRODUCTS COMP. LTD., *Can. P.* 239 863, 250 294 [1922]; *E. P.* 227 216, 232 277 [1923]; C. ELLIS, *A. P.* 1 477 870, 1 571 447, 1 592 296 [1922]; *A. P.* 1 691 271 [1924]; THE LAURENTIDE COMP. LTD., *Can. P.* 245 798 [1924]; BAKELITE CORP., New York, *A. P.* 1 524 995 [1924]; R. L. MACKENZIE WALLIS, *A. P.* 1 548 077 [1924]; *F. P.* 596 853 [1925] (Desinfektionsmittel); BRITISH CELANESE LTD., London, *E. P.* 307291 [192]9. Harzartige Kondensationsprodukte mit aromatischen Aminen s. M. PHILLIPS und G. H. MAINS, *A. P.* 1 441 598 [1921]; R. T. VANDERBILT CO., INC., *A. P.* 1 594 982 [1926] (für Isolierbänder); dieselbe *A. P.* 1 594 983 [1926] (Schmierölmischungen); P. KNAPP, *A. P.* 1 696 490 [1921]; BRITISH CELANESE LTD., *E. P.* 307 290 [1929]. Harzartige Kondensationsprodukte mit Ketonen (Aceton u. s. w.) s. PLAUSONS FORSCHUNGSINSTITUT G. M. B. H., Hamburg, *D. R. P.* 389 241 [1920]; C. ELLIS, *A. P.* 1 482 929 [1921]; THE CUTLER HAMMER MFG. CO., Milwaukee, *A. P.* 1 584 144 [1925]; BRITISH CELANESE LTD., *E. P.* 307 289 [1929]. Harz aus Furfurol mit Natriumamalgam: VEREINIGTE CHEM. WERKE AKT. GES., K. LÜDECKE und L. MAMLOCK, *D. R. P.* 307 622 [1917]. Siehe ferner über Furfurolharze (zum Teil unter Verwendung von Furfurolalkohol): C. ELLIS, *A. P.* 1 645 693 [1923]; QUAKER OATS CO., Chicago, *A. P.* 1 665 233, 1 665 234, 1 665 235, 1 665 236, 1 665 237 [1924]; BAKELITE COMP., New York, *A. P.* 1 609 506 [1923]; *Can. P.* 261 953 [1924]; *E. P.* 276 417 [1926]; AMERICAN CYANAMID CO., New York, *A. P.* 1 669 674 [1925]; SELDEN CO., Pittsburgh, *A. P.* 1 678 105 [1923]; CUTLER-HAMMER MFG. CO., Milwaukee, *A. P.* 1 682 934 [1922] sowie G. H. MAINS und TH. PHILLIPS, *Chem. metallurg. Engin* **24**, 661 [1921]; J. P. TRICKLEY, C. S. MINER und H. J. BROWNLEE, *Ind. Engin. Chem.* **15**, 65 [1923]; W. URBANUS, *Kunststoffe* **17**, 29, 86 [1927]. Welchen praktischen Wert all diese, in den Patentschriften beschriebenen Erzeugnisse haben, läßt sich absolut nicht beurteilen.

Versuche, aus Furfurol brauchbare Farbstoffe herzustellen, sind mehrfach gemacht worden (A. LEDERER und E. LEDERER, *D. R. P.* 264 915, 283 137 [1913]; *Ö. P.* 72235 [1915]; A. G. FINSTERLE, *D. R. P.* 376 486 [1918]; THE QUAKER OATS COMP., *F. P.* 575 942 [1924]; s. auch J. A. AMBLER, *Ind. Engin. Chem.* **15**, 970 [1923]). Hier kann man mit Sicherheit behaupten, daß die erhaltenen Produkte wertlos sind.

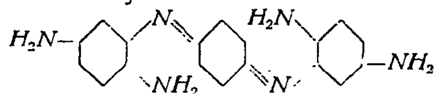
Dagegen haben die Versuche, Furfurolderivate als Vulkanisationsbeschleuniger zu verwenden, günstige Ergebnisse gezeitigt. So hat sich besonders das Hydrofurfuramid (Vulkazol) bewährt (SOC. RICARD, ALLENET & CIE., Melle, *D. R. P.* 443 065 [1920]; *A. P.* 1 440 176 [1922]; s. auch A. DUBOSC, *Caoutchouc et Guttapercha* **17**, 10495 [1920]; TWISS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **40**, T, 242 [1921]; J. P. TRICKLEY und G. J. LENK, *Ind. engin. Chem.* **18**, 812 [1926]. Empfohlen wurden ferner zu gleichem Zwecke Thiofurfurol (CADWELL, *A. P.* 1 564 824, 1 564 825 [1925]), Dithiobrenzschleimsäure (BRUNI, India Rubber Journ. **64**, 937 [1922]; ROMANI, *Caoutchouc et Guttapercha* **19**, 11626 [1922]), Kondensationsprodukte von Furfurol mit Guanidinen (TRUMBULL und WINKELMANN, *A. P.* 1 496 792 [1924]), mit α-Naphthylamin (GRAY, *A. P.* 1 515 642 [1924]), mit o-Toluidin (WINKELMANN, *A. P.* 1 532 218 [1925]), mit Piperidin und Schwefelkohlenstoff (RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., *A. P.* 1 678 085 [1926]). Siehe auch NAUGATUCK CHEMICAL CO., Naugatuck, *E. P.* 298 537 [1927].

Sonstige Verwertungsmöglichkeiten für Furfurol. Kondensationsprodukt mit Alkohol als Brennstoff und Lacklösungsmittel: MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, *D. R. P.* 413 091 [1923]; Öl, durch Kochen von Furfurol mit Bleioxyd erhalten, als Anstrichmittel: W. O. F. SCHILSKY, *D. R. P.* 348 087 [1917]; 349 926; hydriertes Furfurol als Schädlingsbekämpfungsmittel: MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, *D. R. P.* 406 838 [1922]; Furfuracrolein als Riechstoff: W. KÖNIG und K. HEY, *D. R. P.* 330 358 [1919]; Furfurol zur Gerbstoffprüfung: R. LAUFFMANN, Ledertechn. Rundschau **10**, 97 [1918]; zum Gerben von Leder: *Chemische Ind.* **50**, 487 [1927]; zum Konservieren von Fetten, Ölen, Wachsen (Butter, Milchpulver!): J. Y. HUBER JR., *A. P.* 1 680 047 [1924]; zum Reinigen von Rohanthracen: SELDEN RESEARCH AND ENGINEERING CORP., Pittsburgh, *A. P.* 1 693 713 [1928].

Literatur: ANONYMUS, *Chem. Trade Journ.* **78**, 407 [1926]; **79**, 761 [1926]. — TH. H. FAIRBROTHER, Ind. Chemist Chem. Manufacturer **3**, 243 [1927]. — C. S. MINER, J. P. TRICKLEY und H. J. BROWNLEE, *Chem. metallurg. Engin.* **27**, 299, 362 [1922] (hier ausführliche Zeitschriftenliteratur).

G. Cohn.

Furreine (*Ciba*) sind p-Diamine und Aminophenole, die durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumbichromat u. a. auf tierischen Haaren, besonders Pelzwaren, echte Braun, Grau und Schwarz erzeugen. *D. R. P.* 47349, 51073, 80814, 176 062, 210 643 und 226 790 (*Friedländer* **2**, 498, 499; **4**, 1069; **8**, 859; **9**, 858; **10**, 950). Die Endprodukte sind jedenfalls Chinonimide und nach ERDMANN (*Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1377) für die Gesundheit unschädlich; dagegen sind die bei der Oxydation auftretenden Zwischenprodukte, namentlich das Chinondiimin, sehr giftig und bewirken bei den Arbeitern Ekzem, Asthma und Magenbeschwerden. Zu erwähnen sind die Marken D = p-Phenylendiamin, DB = p-Phenylendiamin + + m-Toluylendiamin und P = salzsaures p-Aminophenol.



ERDMANN, der diese Farbstoffklasse eingeführt hat, nimmt als erstes Oxydationsprodukt des p-Phenylendiamins einen Körper von nebenstehender Konstitution an (*B.* **37**, 2776, 2906). *Ristenpart.*

Furunkulin (ZYMA, Erlangen) ist ein Hefenpräparat. Anwendung bei Furunkulose, Asthma, Ekzemen, Obstipation, äußerlich bei Flechten, Geschwüren, Wunden. *Dohrn.*

Fuselöle s. Bd. I, 456.

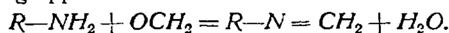
Fußbodenöl s. Staubbindemittel.

G

Gadiol (VIAL & UHLMANN, Frankfurt a. M.) ist wohlschmeckender Lebertran.
Dohrn.

Galalith (Kunsthorn). Von den aus Casein hergestellten plastischen Massen, welche infolge ihrer hornähnlichen Eigenschaften unter dem Sammelnamen Kunsthorn in den Handel kommen, ist das von der INTERNATIONALEN GALALITH-GESELLSCHAFT HOFF & CO., Harburg, erzeugte Produkt, welches den dieser Firma gesetzlich geschützten Namen Galalith führt, bei weitem das bekannteste.

Historisches. Reines Casein ist spröde und wenig fest; ferner quillt es stark in Wasser auf, bis es schließlich darin zerfällt. Aus diesen Gründen hatten die schon frühzeitig begonnenen Versuche zur Herstellung plastischer Massen aus reinem Casein anfänglich keinen nennenswerten Erfolg, trotzdem die wunderbare Hochglanzpolitur, welche trockenes Casein annimmt, und die leuchtenden Farben, welche sich damit erzielen lassen, immer wieder neue Erfinder anspornten. Erst W. KRISCHE und A. SPITTELER gelang es im Jahre 1897, durch Auffindung eines Verfahrens, nach welchem Casein bedeutend weniger quellbar und zugleich außerordentlich fest und elastisch gemacht werden konnte, diese Übelstände zu beseitigen. Das KRISCHE-SPITTELERsche Verfahren (*D. R. P.* 127 942) besteht darin, daß man mit Säuren oder Salzen unlöslich gemachtes Casein der Einwirkung von Formaldehyd aussetzt. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Casein kondensiert er sich wahrscheinlich in derselben Weise mit den Aminogruppen des Caseins wie mit anderen Aminen:



$$R{-}NH_2 + OCH_2 = R{-}N = CH_2 + H_2O.$$

Dieses Verfahren steht in gewissem Gegensatze zu dem schon damals bekannten *Schering*schen *D. R. P.* 107 637, nach welchem man Formaldehyd auf lösliches Casein einwirken läßt. Das so entstehende Produkt nimmt wesentlich mehr Wasser auf und dient zur Herstellung von Glanzpapieren. KRISCHE und SPITTELER schlossen mit den VEREINIGTEN GUMMIWAREN-FABRIKEN HARBURG-WIEN einen Vertrag zur Verwertung ihrer Patente. Diese Firma setzte die Versuche in großem Maßstabe fort und gründete im Jahre 1904 die INTERNATIONALE GALALITH-GESELLSCHAFT HOFF & CO., welche sämtliche Patente und Verfahren zur Herstellung von Kunsthorn übernahm. Erst nach langjährigen Versuchen gelang es dem Verfasser, welchem die technische Leitung übertragen war, ein Verfahren zu finden und auszubilden, nach welchem nunmehr in großem Maßstabe das Kunsthorn Galalith erzeugt wird (*D. R. P.* 241 887).

Herstellung. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Galalith dient besonders sorgfältig aus gut entfetteter, möglichst frischer Magermilch hergestelltes, trockenes Lab-Casein, welches in Erbsen- bis Bohnengröße in den Handel kommt (s. Casein, Bd. III, 110). Das Casein muß frei von Sand und sonstigen Verunreinigungen sein und eine möglichst gleichmäßige, helle Farbe besitzen. In der Fabrik wird das Casein zunächst auf Riffelwalzen oder Schlagkreuzmühlen vorgebrochen und dann auf Porzellanwalzenstühlen bis zu feinem Grieße vermahlen. Das trockene Mahlgut wird mit etwaigen Füllstoffen, Erdfarben, Farblacken vermengt und alsdann mit durchschnittlich 25% Wasser gründlich durchmischt. Der Wasserzusatz kann zwischen etwa 20–35% schwanken. Er richtet sich nach der Beschaffenheit des Caseins, den jeweiligen sonstigen Zusätzen u. s. w. Er muß so niedrig wie möglich sein, um eine gute, blasenfreie Masse zu erzielen. Andererseits gestattet ein höherer Wasserzusatz eine wesentlich leichtere Verarbeitung. Das Wasser wird völlig von dem Casein aufgesogen, so daß sich die fertig gemischte Masse noch durchaus körnig und trocken anfühlt. Dem Wasser können die verschiedenen Chemikalien und besonders die zum Färben bestimmten Anilinfarben zugesetzt werden. Erstere haben den Zweck, die Mischung je nach Wunsch härter oder weicher zu machen, oder auch, wie bei den Farben Blond und Weiß, das Casein zu bleichen. Durch einfachen Zusatz gewisser fettlösender Stoffe wird ein vollkommen durchsichtiges

Kunsthorn erzeugt. Hier verwendet man jedoch besonders auch ein durch Extraktion mit sehr hochprozentigem Alkohol entfettetes- und dadurch durchsichtig gemachtes Casein (*D. R. P.* 408 407). Es folgt nun der wichtigste und schwierigste Teil der Fabrikation, das Plastischmachen. Dies geschieht in sehr starken Spindelstrangpressen, welche hinten, bei der Einfüllöffnung, gekühlt und vorne, beim Mundstück, auf etwa 70—90° erwärmt werden können, während das Mundstück selbst vermittels Gasflamme noch besonders geheizt wird, um einen möglichst glatten Strang zu erhalten (*D. R. P.* 241 887, 368 942). Im hinteren Teile dieser Spindelstrangpresse, oder besser Preß-Knet-Maschine, wird die pulverförmige Caseinmischung sehr stark zusammengepreßt, so daß alle vorhandene Luft herausgepreßt wird. Während die Spindel dann die Mischung weiter nach vorne treibt in den erwärmten Teil der Maschine, erfolgt die Plastizierung und Bildung einer zusammenhängenden, blasenfreien Masse, welche alsdann weiter durch das Mundstück gepreßt wird und dieses kontinuierlich als Strang verläßt. Um den Druck noch zu erhöhen — denn davon hängt, in Verbindung mit dem geringen Wassergehalt der Caseinmischung, im wesentlichen die Blasenfreiheit der Masse ab —, schaltet man auch wohl noch ein oder zwei feinlöcherige, starke Stahlsiebe vor das Mundstück. Die Spindel selbst muß so konstruiert sein, daß sie einen sehr hohen Druck gewährleistet. Um Stränge von gleichmäßiger Stärke zu erhalten, benutzt man ein besonderes Mundstück (*D. R. P.* 290 662). Gibt man nacheinander verschieden gefärbte Mischungen in die Spindelstrangpresse, so erhält man marmorierte Stränge. Die Stränge werden sofort in besonderen Rahmen mit starken hydraulischen Etagenpressen zwischen Pergamentpapier, Zinnfolien oder blankem Zink bei etwa 75—90° zu Platten verpreßt. Die Platten werden alsdann sofort in kaltem Wasser oder besser in einer zweiten Presse unter Druck abgekühlt. Eine andere Art zur Herstellung von Platten, besonders dünneren Platten, ist die folgende: Man drückt die Masse in eine direkt mit der Spindelstrangpresse verbundene, große, walzenartige Form mit beweglichem, unter entsprechendem Gegendrucke stehenden starken Boden, preßt diesen walzenförmigen Block alsdann in einer Blockpresse zu einem kantigen Block und schneidet von diesem, wenn er gut abgekühlt, die Platten ähnlich wie beim Celluloid (*A. P.* 1 560 368). Stäbe stellt man gewöhnlich direkt auf der Spindelstrangpresse her. Sie werden in Längen von meistens etwa 1 *m* gehandelt. Kompliziertere Preßstücke lassen sich aus Caseinmassen sehr schwer herstellen. Es ist dies ein erheblicher Nachteil gegenüber anderen plastischen Massen.

Die erzeugten Stäbe, Platten, Stanzstücke u. s. w. kommen nun sofort zwecks Härtung in ein etwa 4—5%iges Formaldehydbad, wo sie bis zur völligen Durchdringung des Formaldehyds verbleiben, was, je nach der Stärke, einen Tag bis viele Monate dauert. Man hat Mittel und Wege gefunden, die Härtedauer abzukürzen; doch bildet die lange Härtedauer auch noch heute ein sehr unbequemes und stark verteuerndes Moment bei der Kunsthornherstellung. Sie bedingt wegen der vielen Farben und Imitationen und der verschiedenen Stärken der Platten und Stäbe die Haltung eines sehr großen, kostspieligen Lagers.

Nach dem Härten folgt das Trocknen, welches wegen des starken Schwindens der feuchten Masse (etwa 10%) besonders sorgfältig ausgeführt werden muß. Auch das Trocknen geht nur langsam vor sich und dauert, je nach Stärke, bis zu vielen Wochen. Sucht man das Trocknen zu beschleunigen, so findet leicht ein Reißen des Materials statt. Naturgemäß tritt bei dem starken Einschrumpfen während des Trocknens sehr leicht ein Verziehen ein. Die Platten werden daher nach dem Trocknen auf besonderen Warmpressen bei etwa 100° wieder gerade gerichtet und in einer zweiten Presse unter Druck abgekühlt. Ähnlich kann man bei Stäben, gestanzten Gegenständen u. s. w. verfahren, besser ist es jedoch, diese in rotierenden, durchlöcherten Trommeln zu trocknen, wodurch ein gleichmäßiges Eintrocknen bewirkt und ein Verziehen ziemlich verhindert werden kann.

Da ungehärtetes Casein, besonders in angefeuchtetem Zustande, ein durch Fermente leicht zersetzbarer Stoff ist, erfordert die Herstellung von Kunsthorn nach dieser Richtung hin große Aufmerksamkeit, zumal gewisse Fehler infolge der langen Herstellungsdauer erst nach Wochen und Monaten wahrgenommen werden können.

Andere Verfahren zur Herstellung von Kunsthorn aus Casein. Es existiert eine ganze Anzahl weiterer Verfahren und Patente zur Herstellung plastischer Massen aus Casein. Fast alle wenden die nachträgliche Härtung mit Formaldehyd an; denn es gibt bis jetzt kein Härtemittel, welches diesen ersetzen kann. Von den verschiedenen Arbeitsverfahren sind zu erwähnen: *D. R. P.* 240 584, LEBREIL und DESGEORGE, Erwärmen von frisch gefälltem Casein unter Zusatz von Aceton im Autoklaven; *D. R. P.* 257 814, ERASMUS (Syrolith), Quark wird so lange erwärmt, bis er den Zustand einer körnigen Grütze angenommen hat, und dann verpreßt; *D. R P.* 240 249, HANS STEPHAN (Thomasit), Alkalicaseinatlösung wird mit Erdalkalisalzen und Formaldehyd behandelt; *D. R. P.* 183 318, KATHE, Casein wird durch einfaches Erhitzen mit Wasser plastisch gemacht.

Eigenschaften. Kunsthorn (Galalith) ist ein Material von hornähnlichen Eigenschaften, u. zw. steht es dem Naturhorn und Schildpatt nicht nur in physikalischer, sondern auch in chemischer Beziehung nahe. Es läßt sich fast genau wie Naturhorn verarbeiten, es läßt sich drehen, bohren, fräsen, prägen und löten wie dieses. Beim Anbrennen riecht es nach verbranntem Horn. Lösungsmittel, welche Galalith ohne tiefgehende Zersetzung lösen, sind nicht bekannt. Die Wasseraufnahme beträgt etwa 32%; *spez. Gew.* 1,31 für reinen Galalith ohne Füllstoffe. Galalith besitzt einen natürlichen Wassergehalt von etwa 8–10%. Für Innenräume ist er ein sehr guter Isolator. Ähnlich wie Horn, Steinnuß u. s. w. läßt sich Galalith nachträglich in allen Tönen färben. Dies geschieht mittels einer warmen wässerigen Lösung geeigneter Anilinfarben unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure, Essigsäure oder Milchsäure. Mit rauchender Schwefelsäure läßt sich Galalith leicht tief ätzen. Die hervorragendste Eigenschaft des Galaliths ist seine wunderbare Polierfähigkeit. Seine leuchtenden Farben, die Festigkeit und Elastizität des Materials, sowie sein elfenbeinähnlicher Klang haben ihm zu einer vielseitigen Verwendung verholfen. Geliefert wird Galalith in Form von Platten (½–15 *mm*), Stäben (3–25 *mm*) und Röhren sowie in gesägten oder gestanzten Stücken. Die Platten kommen roh, d. h. nicht geschliffen, und poliert auf den Markt, u. zw. im Format von etwa 40×50 *cm*. Die Stäbe und Röhren sind ebenfalls roh und etwa 1 *m* lang. Besonders gelungen sind die Imitationen von Naturhorn, Schildpatt, Koralle, Türkis, Marmor, Bernstein u. a. m. Die Naturfarbe wird mit „blond" bezeichnet.

Verwendung. Galalith findet in ausgedehntestem Maße Verwendung als Ersatz für Naturhorn, Steinnuß, Bein, Schildpatt, Elfenbein u. s. w. Gegenüber dem Celluloid hat er den Vorteil, daß er durchaus nicht feuergefährlich ist. Er eignet sich vorzüglich zur Herstellung gedrehter Massenartikel, da er die Drehwerkzeuge nur wenig stumpft und sich die gedrehten Artikel in Trommelfässern leicht schleifen und auf Hochglanz polieren lassen. In großen Mengen werden deshalb Perlen, Kugeln, Knöpfe, Tüllen, Knebel u. s. w. in Spezialfabriken hergestellt. Die Knopfindustrie absorbiert ebenfalls bedeutende Mengen Galalith; es werden sowohl einfache geprägte Knöpfe als auch die feinsten Modeknöpfe daraus hergestellt. Desgleichen Kämme aller Art, sowohl gesägt als auch dubliert, Spielsteine, Federhalter, Dominosteine, Klaviertasten, Saugergarnituren u. s. w.

Die Produktion an Kunsthorn beträgt in Deutschland gegenwärtig etwa 12 000 *kg* pro Tag und dürfte einen Wert von 10 Million. M. im Jahre erreichen. Die Haupterzeugerin, die INTERNATIONALE GALALITH-GES. in Harburg a. d. Elbe, beschäftigt etwa 600–800 Personen.

Literatur: Die angeführten Patentschriften, ferner *Kunststoffe* 1915, 145 ff.; 1928, 206 und ff.

A. Bartels.

Galenische Präparate, Galenica, führen ihren Namen nach dem im Jahre 131 n. Chr. zu Pergamon in Kleinasien geborenen Arzt CLAUDIUS GALENUS und waren ursprünglich die Bezeichnung für Arzneimittel, welche bereits im klassischen Altertum gebraucht und ohne Kenntnis chemischer Vorgänge zusammengestellt waren. Der Name hat sich inzwischen zu einem Ausdruck für alle nicht auf chemischem Wege hergestellten Präparate ausgebildet. Man bezeichnet damit nicht nur die von GALENUS selbst eingeführten, sondern auch alle übrigen, bis zum heutigen Tage auf dem Wege des Mischens, des Zusammenschmelzens, Ausziehens u. s. w. hergestellten Arzneimittel, so beispielsweise die Liquores, Destillate, Dekokte, Infuse, Tinkturen, Essige, Elixire, Arzneiweine, Extrakte, Kräutersäfte, Sirupe, Honige, Muse, Pulpen und Latwergen, die Verreibungen, Konfektierungen, Pillen, Pulvergemische, Tees, Süßholzextraktpräparate, Hefe- und Milchpräparate, die gekochten Öle, Salben, Cerate, Salbenstifte, Ätzstifte, Linimente, Sapolimente, Vasolimente, Pasten, Seifen, Pflaster, Gelatinepräparate, Pastillen, die komprimierten Tabletten, die Brausesalze

und Arzneipapiere. Wenn der Ausdruck „galenische Präparate" für manche dieser Präparatengruppen, besonders für die modernen unter ihnen, in einem gewissen historischen Widerspruch steht, so ist er als allgemeiner Name doch entwicklungsgeschichtlich begründet und dürfte durch einen zweckmäßigeren wohl kaum ersetzt werden können, obgleich die Grenze zwischen galenischen und nichtgalenischen Mitteln schwer zu ziehen ist. Im folgenden sollen nun die hierher gehörenden wichtigeren Mittel, soweit dies im Rahmen des Werkes erforderlich erscheint, nach obigen Gruppen geordnet abgehandelt werden, wobei tunlichst eine Beschränkung auf die Präparate des *D. A. 6* stattfinden muß.

Liquores. Mit diesem Ausdrucke bezeichnet man sowohl einfache als auch zusammengesetzte Auflösungen von Gasen oder festen Arzneistoffen in Wasser oder in einem anderen indifferenten, nicht öligen Lösungsmittel. Das Wesen der Liquores besteht vorzugsweise darin, daß sie einen bestimmten Gehalt an wirksamen Arzneistoffen besitzen, welcher gewöhnlich durch die Festlegung der Dichte vorgeschrieben wird.

Eine Auflösung von Ammoniakgas in Wasser bildet die offizinelle Salmiakflüssigkeit (Liquor Ammonii caustici), *D* 0,957–0,958, enthaltend 9,94–10% NH_3. Einfache Lösungen in Wasser sind: Kalilauge (Liquor Kalii caustici), *D* 1,135–1,137, enthaltend annähernd 15% KOH; Natronlauge (Liquor Natrii caustici), *D* 1,165—1,169, enthaltend annähernd 15% $NaOH$; Calciumchloridlösung (Liquor Calcii chlorati), *D* 1,226–1,233, Gehalt annähernd 50% $CaCl_2 + 6H_2O$ oder annähernd 25% wasserfreies Calciumchlorid; Kaliumacetatlösung (Liquor Kalii acetici), *D* 1,172–1,176, 33,3% $CH_3 \cdot CO_2K$ enthaltend; FOWLERsche Lösung (Liquor Kalii arsenicosi), 1% As_2O_3 enthaltend. Es gehört ferner hierher der größte Teil der volumetrischen Lösungen.

Andere wichtige Liquores sind: Aluminiumacetatlösungen (Liquor Aluminii acetici), *D* mindestens 1,044, enthaltend mindestens 7,5% basisches Aluminiumacetat, $Al(C_2H_3O_2)_2OH$; Aluminiumacetotartratlösung (Liquor Aluminii acetico-tartarici), *D* 1,258–1,262, entsprechend 45% Aluminiumacetotartrat; Steinkohlenteerlösung (Liquor Carbonis detergens), eine Lösung von Steinkohlenteer in einem verdünnt-weingeistigen Seifenrindenauszug; Kresolseifenlösung (Liquor Cresoli saponatus), enthaltend annähernd 50% rohes Kresol und eine etwa 25% Fettsäuren entsprechende Menge Seife; Bleiessig (Liquor Plumbi subacetici), *D* 1,232–1,237; Natronwasserglaslösung (Liquor Natrii silicici), *D* 1,296–1,396, eine etwa 35%ige Lösung von wechselnden Mengen Natriumtrisilicat und Natriumtetrasilicat. Von eisenhaltigen Liquores befindet sich eine große Anzahl im Arzneischatz. Die Grundlage aller bilden: die Eisenchloridlösung (Liquor Ferri sesquichlorati), eine 9,8–10,3% Eisen enthaltende Lösung, *D* 1,275–1,285, ferner die dialysierte Eisenoxychloridlösung (Liquor Ferri oxychlorati dialysati), *D* 1,041–1,045, enthaltend 3,3–3,6% Eisen. Die wichtigsten, mit Hilfe dieser Liquores hergestellten Eisenflüssigkeiten sind: die Eisenalbuminatlösung (Liquor Ferri albuminati) mit einem Eisengehalt von 0,39–0,4%, ferner ein Eisenpeptonatlikör, auch ein solcher mit Mangan u. a. m. Ein anderes wichtiges Eisenmittel ist die Eisenacetatflüssigkeit (Liquor Ferri acetici), eine 4,8–5% Eisen enthaltende Lösung von halbbasischem Eisenacetat.

Aromatische Wässer (Aquae aromaticae) sind nach *D. A. 6* mit oder ohne Zusatz von Weingeist bereitete Lösungen von ätherischen Ölen in Wasser. Außerdem führt das Arzneibuch eine Reihe von Wässern außerhalb des Begriffes „aromatische Wässer" auf, die durch Auflösen von Arzneistoffen in Wasser hergestellt werden. Zu letzteren gehören: Aqua amygdalarum amararum (Bittermandelwasser, eine Lösung von 11 Tl. Mandelsäurenitril in 500 Tl. Weingeist und 1489 Tl. Wasser); ferner Kalkwasser (Aqua calcariae); Kresolwasser (Aqua cresolica); Phenolwasser (Aqua phenolata) und Bleiwasser (Aqua Plumbi) nach besonderen Vorschriften.

Unter „aromatischen Wässern" sind im *D. A. 6* Zimt-, Fenchel-, Pfefferminz- und Rosenwasser erwähnt.

Arzneiliche Spirituosen (spirituosa medicata) sind nach *D. A. 6* Lösungen von Arzneimitteln, die Weingeist als wesentlichen Bestandteil enthalten und durch Mischen, Lösen oder Destillieren hergestellt werden. Durch Mischung von Arzneistoffen mit Weingeist werden hergestellt: Spiritus aethereus, Spiritus Formicarum, Spiritus saponato-camphoratus und Spiritus Sinapis Durch Lösen werden erhalten: Spiritus Angelicae compositus, Spiritus camphoratus, Spiritus Juniperi, Spiritus Lavandulae, Spiritus Melissae compositus, Spiritus Menthae pip., Spiritus saponatus, Spiritus Saponis kalini und durch Destillieren Spiritus Aetheris nitrosi. Spiritus russicus ist ein ammoniakalisch-spirituöser Auszug aus spanischem Pfeffer unter Zusatz anderer Arneimittel.

Dekokte (Abkochungen) sind wässerige Auszüge aus in der Regel zerkleinerten Pflanzenstoffen, die mit kaltem Wasser übergossen, $1/2^h$ lang unter wiederholtem Umrühren im Wasserbade erhitzt und dann warm abgepreßt werden, mit Ausnahme von Decoctum Condurango, das erst nach dem Erkalten abpreßt wird. Decoctum Althaeae und Decoctum Lini werden nur kalt ausgezogen und dann abgepreßt. Die Dekokte sind vorzugsweise Rezepturformen; als Präparat ist eigentlich nur die berühmte ZITTMANNsche Abkochung von Bedeutung, welche als

Syphilismittel noch eine gewisse Rolle spielt und aus einer Abkochung von Sarsaparilla, Süßholz und Sennesblättern unter Zugabe von Alaun und in ein Säckchen geschlossenem Zinnober und Kalomel besteht.

Infuse sind wässerige Auszüge aus zerkleinerten Pflanzenteilen, die mit siedendem Wasser übergossen, dann 5′ lang unter wiederholtem Umrühren im Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten ausgepreßt werden. Mit Ausnahme von Wiener Trank, Infusum Sennae comp., sind sie frisch zu bereiten.

Tinkturen (von tingere, färben) sind dünnflüssige, gefärbte, weingeistige, weinige oder wässerige Auszüge aus Pflanzen- oder Tierstoffen. Auch weingeistige Lösungen solcher oder anderer Stoffe können als Tinkturen bezeichnet werden. Sie werden in der Weise bereitet, daß die Arzneistoffe mit der zum Ausziehen bestimmten Flüssigkeit übergossen und in gut verschlossenen Flaschen an einem schattigen Ort bei Zimmertemperaturen unter wiederholtem Umschütteln eine Woche lang stehen gelassen werden. Alsdann wird die Flüssigkeit durchgeseiht, wenn nötig durch Pressen mittels kleiner Spindelpressen von dem nichtgelösten Rückstande getrennt und nach dem Absetzen filtriert, wobei eine Verdunstung der Flüssigkeit möglichst zu vermeiden ist. Die zur Herstellung von Tinkturen dienenden Arzneistoffe müssen in den meisten Fällen in grob gepulvertem Zustande verwendet werden. Die beim Pulvern der Drogen verbleibenden Rückstände, die sog. Remanenzen, welche meist aus weniger wirksamen Pflanzenteilen bestehen, dürfen dabei mit verwendet werden, niemals aber für sich allein. Ebensowenig ist es statthaft, nach dem Abpressen der Tinkturen den verdunsteten Alkohol durch neuen zu ergänzen. Das *D. A. 6* schreibt bei Tinkturen eine Alkoholzahl vor, die nach *D. A. 6*, S. LIII, ermittelt wird.



Abb. 247. Perkolator.

Neben dieser Darstellung von Tinkturen durch Maceration wird vielfach auch die Darstellung durch Perkolation (Verdrängung, Deplacierung) ausgeübt, welche in sog. „Perkolatoren“ (Abb. 247), zuckerhutförmigen, mit der Spitze nach unten aufgestellten Glas- oder Metallgefäßen, vorgenommen wird. Noch besser eignen sich Perkolatoren aus Porzellan, Steingut oder emailliertem Eisenblech; auch verzinntes Kupferblech ist in manchen Fällen verwendbar.

Etwas über der Spitze des Perkolators liegt ein perforierter Boden, auf den man das zu erschöpfende Material bringt. Die Spitze selbst trägt einen mit Hahn versehenen Ablaufstutzen. Oben ist der Perkolator mit einem gut schließenden Deckel versehen, an dem auch eine Vorrichtung zum selbsttätigen Nachfließen der Extraktionsflüssigkeit angebracht werden kann, was in den Fällen von Wichtigkeit ist, wenn man die Tinktur unten tropfenweise ausfließen läßt. Das zu erschöpfende Material kommt auf diese Weise mit stets frischem Lösungsmittel in Berührung.

Zum Betrieb gibt man in die Perkolatorspitze etwas Baumwolle, darauf eine Scheibe Filtrierpapier, dann den Siebboden und auf diesen die pulverisierte Droge, welche man vorher mit dem Lösungsmittel (Menstruum) durchfeuchtet und damit behufs Quellung 12h stehen gelassen hat. Manche Arzneibücher schreiben zum Durchfeuchten eine andere Flüssigkeit vor als zum darauffolgenden Perkolieren. Das gequollene Pflanzenpulver wird in den Perkolator gleichmäßig eingedrückt, worauf man die Oberfläche mit einer Scheibe Papier bedeckt und das Menstruum (Lösungsmittel) bei geöffnetem Abschlußhahn hineingibt. Sobald unten Flüssigkeit abzutropfen beginnt und zugleich die Oberfläche der Droge mit Flüssigkeit bedeckt ist, schließt man den Perkolator, läßt 24h stehen, zieht dann die Flüssigkeit langsam ab, schließt den Hahn wieder, füllt oben nach und fährt in dieser Weise fort, bis das Menstruum verbraucht ist und das ablaufende möglichst schwach gefärbt erscheint. Man preßt dann den Rückstand aus, läßt die vereinigten Abläufe absetzen und filtriert.

Je nach der Art des Extraktionsmittels unterscheidet man wässerige, alkoholische, ätherische und weinige Tinkturen. Manche Tinkturen werden aus frischen Kräutern hergestellt, so beispielsweise fast alle homöopathischen. Die Arzneiform der Tinkturen ist sehr zweckmäßig, da der Droge durch das Lösungsmittel nicht nur einzelne wirksame Stoffe (Alkaloide, Glucoside, Bitterstoffe u. s. w.) entzogen werden, sondern die gesamten medizinisch in Frage kommenden Bestandteile, so auch die neuerdings wieder zu Ehren gebrachten Gerbstoffe, Farbstoffe u. s. w.

Bei der großen Anzahl der gebräuchlichen Tinkturen können hier nur einige wenige berücksichtigt werden. Aus 1 Tl. gepulverter Droge und 5 Tl. verdünntem Weingeiste (60–61 *Gew.-%*) werden dargestellt: Wermut-, Pomeranzen-, Kalmus-, Catechu-, Chinarinde-, Zimt-, Galläpfel-, Enzian-,

Pimpinell-, Ratanhia-, Meerzwiebel-, Tormentillae-, Baldrian- und Ingwertinktur. Aus 1 Tl. Droge und 10 Tl. verdünntem Weingeiste stellt man Arnica-, Zeitlosen-, Koloquinten-, Brechwurzel-, Lobelia-, Strophantus-, Strychnos- und Nießwurztinktur dar. Aloetinktur ist eine Lösung von Aloe-, Benzoetinktur eine Lösung von Benzoeharz, Jodtinktur eine Lösung von Jod und Jodkalium in Weingeist, apfelsaure Eisentinktur eine Lösung von eisenhaltigem Apfelextrakt in Zimtwasser. Ätherische Baldriantinktur wird mit Ätherweingeist bereitet, Fingerhut-Tinktur mit Alkohol absolut 1 : 10, Spanischfliegen-Tinktur mit Aceton 1 : 10 + 1% Weinsäure, Opiumtinktur aus Opiumpulver (15 Tl.) + verdünntem Weingeist (70 Tl.) + Wasser (70 Tl.); Morphingehalt soll 0,98 – 1,02% betragen.

Essige. Wie schon erwähnt, gehören die Essige, abgesehen von dem gewöhnlichen Essig, ebenfalls zu den Tinkturen. Ein aromatischer Essig wird durch Auflösen einer Reihe ätherischer Öle in Alkohol, Wasser und verdünnter Essigsäure dargestellt, ebenso der Sabadillessig aus Sabadillsamen, der Meerzwiebelessig aus Meerzwiebeln.

Elixire nennt man ebenfalls eine Art von Tinkturen, nämlich solche, welche unter Zuhilfenahme von Extrakten hergestellt sind und sich durch einen reichen Gehalt an Extraktivstoffen auszeichnen. So führt das *D. A. 6* ein Pomeranzenelixir auf, welches man durch Ausziehen von Pomeranzenschalen und Ceylonzimt mit Xereswein und Auflösen von Enzian-, Wermut- und Bitterklee-Extrakt in der Flüssigkeit bereitet. Brustelixir ist eine Lösung von Süßholzextrakt und Anisöl in Fenchelwasser und Ammoniakflüssigkeit mit weingeistiger Lösung von ätherischen Ölen.

Arzneiweine sind Tinkturen, bei denen an Stelle von Alkohol zum Ausziehen der wirksamen Bestandteile aus den Drogen Wein verwendet wird. Außerdem wird eine Reihe medizinischer Weine auch durch einfaches Auflösen bzw. Mischen von Arzneistoffen mit Wein hergestellt. Der zur Bereitung von Arzneiweinen dienende Wein ist alkoholreicher Südwein (Dessertwein), der allerdings nicht sehr gerbstoffreich sein darf, weil sich anderenfalls leicht Trübungen und Bodensätze bilden, die aus Oxydationsprodukten von Gerbstoffen bzw. aus Verbindungen von Gerbstoffen mit Alkaloiden bestehen. Aus demselben Grunde ist die Darstellung der Arzneiweine ebenso wie ihre Aufbewahrung möglichst unter Licht- und Luftabschluß vorzunehmen. Endlich ist es zweckmäßig, die Arzneiweine erst nach längerem Absetzen zu filtrieren. Die Arzneiweine gehören zu den ältesten Arzneimitteln; schon im grauen Altertum spielte die Darstellung von Heilmitteln mit Hilfe von Wein eine große Rolle. Wichtige Arzneiweine sind der durch Mischen von Chinaextrakt mit Xereswein, Pomeranzentinktur und Zucker unter Zusatz von 1 % Citronensäure hergestellte Chinawein, der auch, mit Ferriammoniumcitrat versetzt, als China-Eisenwein im Handel ist, ferner der aus Condurangoextrakt bereitete Condurangowein, ebenso ein aus Colanüssen bereiteter Colawein, der durch Auflösen von Pepsin in Sherry unter Zusatz von etwas Salzsäure, Glycerin, Wasser und Pomeranzentinktur dargestellte Pepsinwein, endlich der Brechwein, eine Lösung von Brechweinstein in Sherry, und der Campherwein, eine trübe Lösung von Campher mit etwas arabischem Gummi in einem Gemisch von Alkohol und Weißwein.

Extrakte sind nach *D. A. 6* eingedickte Auszüge aus Pflanzenstoffen oder eingedickte Pflanzensäfte. Die nach den Einzelvorschriften gewonnenen und geklärten Auszüge werden ohne Verzug im luftverdünnten Raume bis zur gewünschten Konsistenz eingedampft. Die Extrakte werden hinsichtlich der Extraktdicke in 3 Abstufungen bereitet: 1. dünne, die ihrem Flüssigkeitsgrade nach dem frischen Honig gleichen; 2. dicke, die erkaltet sich nicht ausgießen lassen; 3. trockene, die sich zerreiben lassen.

Die trockenen Extrakte werden unmittelbar nach dem Eindampfen zerrieben, gleichzeitig mit den nicht zu großen Vorratsgefäßen über gebranntem Kalke nachgetrocknet und ohne Verzug in die Gefäße gefüllt. Offizinelle, dicke Extrakte sind unter anderm: Wermutextrakt, aus 2 Tl. Droge mit 3 Tl. Weingeist und 12 Tl. Wasser bereitet, Kalmusextrakt, Kardobenediktenextrakt, Cascarillextrakt, eisenhaltiges Apfelextrakt aus 50 Tl. reifen, sauren Äpfeln und 1 Tl. gepulvertem Eisen, Enzianextrakt, Bitterklee-Extrakt. Ein dünnes Extrakt ist Farnextrakt, mit Äther nach Bedarf hergestellt. Trockene Extrakte sind: Aloeextrakt aus 1 Tl. Aloe mit 10 Tl. Wasser, Tollkirschenextrakt, weingeistiges Chinaextrakt, Koloquintenextrakt, Bilsenkrautextrakt, Opiumextrakt, Rhabarberextrakt und Brechnußextrakt.

Fluidextrakte sind flüssige Auszüge aus Pflanzenteilen, die so hergestellt sind, daß die Menge des Fluidextrakts gleich der Menge der verwendeten lufttrockenen Pflanzenteile ist.

Sie werden bereitet, indem man 100 Tl. der gepulverten Pflanzenteile mit der vorgeschriebenen Menge des Lösungsmittels gleichmäßig durchfeuchtet und in einem gut verschlossenen Gefäß 12h lang stehen läßt. Das Gemisch wird darauf in einen Perkolator (s. S. 452) so fest eingedrückt, daß größere Lufträume sich nicht bilden können, und mit so viel des Lösungsmittels übergossen, daß der Auszug aus der unteren Öffnung des Perkolators abzutropfen beginnt, während die Pflanzenteile noch von dem Lösungsmittel bedeckt bleiben. Nunmehr wird die untere Öffnung geschlossen, der Perkolator zugedeckt und 48h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit läßt man unter Nachfüllen des Lösungsmittels den Auszug abtropfen, so daß bei Anwendung von 1 *kg* Droge und darunter 10—15 Tropfen, von 2 *kg* und darunter 20—25 Tropfen, bei 3 *kg* und darunter 30—35 Tropfen, bei 10 *kg* und darunter 40—70 Tropfen in 1′ abfließen. Den zuerst erhaltenen, einer Menge von 85 Tl. der trockenen Pflanzenteile entsprechenden Auszug stellt man beiseite und gießt in den Perkolator so lange von dem Lösungsmittel nach, bis die Pflanzenteile vollkommen ausgezogen sind. Der dadurch gewonnene zweite Auszug wird durch Abdampfen bei möglichst niedriger Temperatur, am besten im luftverdünnten Raume, in ein dünnes Extrakt verwandelt. Dieses wird mit dem zurückgestellten ersten Auszug gemischt und dem Gemisch so viel des vorgeschriebenen Lösungsmittels zugesetzt, daß die Lösung 100 Tl. Fluidextrakt gibt. Narkotische Extrakte werden gegen Ende der Perkolation mit Hilfe von MAYERs Reagens auf vollkommene Erfassung des Alkaloidgehaltes geprüft. Das fertige Fluidextrakt wird einige Tage der Ruhe überlassen und filtriert.

Wichtige Fluidextrakte sind: Sagradafluidextrakt, aus der Rinde von Rhamnus purshiana mit einem Gemisch aus 3 Tl. Weingeist und 7 Tl. Wasser hergestellt, Chinafluidextrakt, aus 100 Tl. Chinarinde mit 17 Tl. verdünnter Salzsäure, 10 Tl. Glycerin, 10 Tl. Weingeist und Wasser nach Bedarf bereitet, ferner die Fluidextrakte aus Condurangorinden, Faulbaumrinden, Hydrastis, Mutterkorn, Thymian u. a.

Im Großbetriebe wird die Extraktion der Drogen meist in Extraktionsapparaten (vgl. Bd. **IV**, 793) vorgenommen und die Einengung in Vakuumapparaten (vgl. Bd. **I**, 1), wobei die Extrakte weniger der Zersetzung durch hohe Temperaturen ausgesetzt sind und schöner ausfallen. Neuerdings hat sich eine besonders elegante Extraktform herausgebildet, nämlich die der schaumigen Extrakte, welche dadurch zustande kommen, daß man das im Vakuum bis zu einem gewissen Grade eingedickte Extrakt auf emaillierte Bleche streicht und im Vakuumtrockenschrank trocknet, worauf man die schwammartig aufgegangene Masse behufs Herstellung einer gleichmäßigen Beschaffenheit durch ein Sieb schlägt.

Zu den auf solche Weise hergestellten schaumigen Extrakten gehört in erster Linie das Malzextrakt, welches in der Weise hergestellt wird, daß man Gerstenmalz mit destilliertem Wasser einmaischt, die Maische auf 55—60° erwärmt, durchseiht und die Brühe im Vakuum eindampft. Das Malzextrakt kommt auch mit medikamentösen Zusätzen, so mit Eisen, mit Chinin, Chinin-Eisen, Mangan-Eisen, Kalk, Glycerophosphaten, Lebertran, Pepsin u. s. w. in den Handel.

Kräutersäfte wurden besonders in früherer Zeit häufig, jetzt seltener zu sog. Frühjahrskuren aus frischen Kräutern hergestellt. Frisch gesammelte Frühjahrskräuter, meist Schafgarbe, Kresse, Löwenzahn, Gundermann, Ehrenpreis, Zichorienblätter, Erdrauch, Lattich u. s. w., werden gewaschen und nach Ablauf des Wassers in einem steinernen Mörser mit Hilfe eines hölzernen Pistills zerquetscht, worauf man die Masse abpreßt, den Saft mit etwas Talkum versetzt, filtriert und sofort auf 50-*g*-Flaschen auffüllt. Die Kräutersäfte sind sehr leicht zersetzlich und werden deshalb am besten von Fall zu Fall frisch bereitet. Es schließen sich daran die

Fruchtmuse (Pulpen, auch Roobe oder Salsen genannt), welche aus dem für sich allein oder auch unter Zusatz von Zucker eingedickten, unvergorenen, flüssigen oder breiartigen Inhalt gewisser Früchte bestehen. Das *D. A. 6* führt nur das Wacholdermus (Succus Juniperi inspissatus) auf, welches durch Ausziehen zerquetschter reifer Wacholderbeeren mit Wasser und Eindampfen der abgepreßten und durchgeseihten Flüssigkeit bis zur Konsistenz eines dünnen Extrakts hergestellt

wird. Auf dieselbe Weise stellt man den Kreuzbeersaft (Succus Rhamni catharticae) dar sowie das Fliedermus (Succus Sambuci). Einen Zusatz von Zucker erhalten bei der Darstellung der Berberitzensaft (Succus Berberidis) sowie der Attichbeersaft (Succus Ebuli), der Maulbeersaft (Succus Mori), der Heidelbeersaft (Succus Myrtilli) und der Ebereschensaft (Succus Sorborum). Als Muse im engeren Sinne bezeichnet man das Cassiamus und das Tamarindenmus. Das Cassiamus wird durch Verdünnen des den Röhren von Cassia fistula entnommenen Fruchtmuses, Durchreiben der Masse durch ein Sieb, Eindampfen im Wasserbade bis zu einer gewissen Konsistenz und Hinzufügen von Zucker dargestellt. Ebenso wird das gereinigte Tamarindenmus bereitet. Der Zuckerzusatz darf erst nach dem Eindampfen erfolgen, um Caramelbildung zu vermeiden. Alle Arbeiten bei der Zubereitung von Pulpen dürfen nur in irdenen, porzellanenen oder gut emaillierten Gefäßen vorgenommen werden, keineswegs aber in solchen mit metallener Oberfläche.

Sirupe sind dickflüssige Lösungen von Zucker in wässerigen, weingeist- oder weinhaltigen Flüssigkeiten. Sie werden, sofern nicht ein anderes Verfahren vorgeschrieben ist, nach *D. A. 6* in der Weise bereitet, daß man den Zucker in der betreffenden Flüssigkeit bei gelinder Wärme löst, die Lösung einmal aufkocht und in trockene Gefäße füllt. Die Sirupe, mit Ausnahme des Mandelsirups, müssen klar sein. Ihr Zweck ist, das Arzneimittel in eine wohlschmeckende und zugleich haltbare Form zu bringen. Sie bestehen meist aus einem Pflanzenauszug, welcher mit einem Zuckerzusatz verkocht ist, seltener aus der Auflösung eines medizinischen Einzelstoffs in einer Zuckerlösung. Zur Herstellung darf nur der beste Zucker verwendet werden. Zum Kochen des Sirups kann man sich eines blank gescheuerten Kupferkessels bedienen; stark saure Sirupe, wie Citronensirup, Meerzwiebelsirup u. a., müssen dagegen in metallfreien Gefäßen dargestellt werden. Alle Sirupe sind leicht dem Verderben ausgesetzt; man tut daher gut, zur Aufbewahrung kleine, vorher sterilisierte Gefäße zu verwenden, in welche man den noch heißen Sirup füllt. Auch leistet ein Watteverschluß und nachheriges Pasteurisieren der so verschlossenen Gläser gute Dienste. Der einfachste Sirup ist der zur Geschmackverbesserung der Arzneien dienende weiße Zuckersirup (Sirupus simplex), welcher durch Auflösen von 3 Tl. Zucker in 2 Tl. destillierten Wassers bereitet wird. Durch Auflösen von Zucker in Pflanzenauszügen werden unter andern bereitet: der Eibischsirup aus der Wurzel von Althaea officinalis, der Pomeranzenschalensirup, der Zimtsirup, der Brechwurzelsirup aus der Wurzel von Urogoga Ipecacuanha, der Süßholzsirup, der Pfefferminzsirup, der Rhabarbersirup, der Senegasirup aus der Wurzel von Polygala Senega, der Sennesblättersirup u. a. Der Mandelsirup ist eine zum Sirup verkochte Mandelemulsion. Medikamentöse Zuckerlösungen sind: der Jodeisensirup, ungefähr 5% Eisenjodür enthaltend, der Eisenzuckersirup, welcher 1% Eisen in Gestalt von Eisenoxydsaccharat enthält, der Mannasirup, eine Lösung von Manna und Zucker in Weingeist und Wasser, der Hypophosphitsirup, welcher Hypophosphite des Mangans, Eisens, Calciums und Natriums neben Chinin enthält, das Guakalin, ein guajacolsulfosaures Kalium enthaltender Sirup, ein Manganeisensirup und viele andere.

Eine besondere Art der Darstellung erfordern die Sirupe aus gegorenen Früchten, so der Himbeer-, Kirsch-, Johannisbeer-, Brombeer-, Kreuzbeer-, Maulbeer- u. s. w. Sirup. Der Himbeersirup wird beispielsweise in der Art bereitet, daß man frische, rote Himbeeren zerdrückt und lose bedeckt bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umrühren so lange stehen läßt, bis 10 cm^3 einer abfiltrierten Probe des Saftes sich mit 5 cm^3 Weingeist ohne Trübung mischen. Alsdann preßt man die Masse aus, läßt den Saft absetzen und filtriert. Aus 7 Tl. des klaren Saftes wird mit dem Zucker der Sirup bereitet. Auf dieselbe Weise

bereitet man auch die übrigen gegorenen Fruchtsäfte. Mehr als für andere Sirupe gelten für die Fruchtsirupe die gegen das Verderben innezuhaltenden Vorsichtsmaßregeln, da diese Sirupe leicht zersetzlich sind und leicht einer Nachgärung unterliegen. Außer durch die oben genannten Vorsichtsmaßregeln hilft man sich hier vielfach in der Weise, daß man den gegorenen Saft, den sog. Succus, ohne Zuckerzusatz auf Flaschen füllt und pasteurisiert, um ihn erst vor dem Gebrauch zu filtrieren und mit der entsprechenden Menge Zucker aufzukochen. Zu den Sirupen gehören in gewissem Sinne auch die

Honige, d. h. die gereinigten, Honig als Grundlage enthaltenden galenischen Präparate.

Die Reinigung des Honigs erfolgt in der Weise, daß man 40 Tl. Honig in 60 Tl. Wasser löst, die Lösung mit 3 Tl. durch Salzsäure vom Eisen befreitem und dann gut gewaschenem Bolus anrührt, $^1/_2{}^h$ auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Absetzen heiß filtriert und durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Dichte 1,34 bringt. Man tut gut, zur Darstellung von gereinigtem Honig nur durchaus säurefreien, echten Blütenhonig zu verwenden. Zur Neutralisation von 10 *g* Honig dürfen nach dem Verdünnen mit der 5fachen Menge Wasser höchstens 0,4 cm^3 *n*-Kalilauge erforderlich sein (Phenolphthalein als Indicator).

Die wichtigsten Honigpräparate sind: Fenchelhonig, mit Fenchelsirup, gereinigtem Honig und Fenchelölzucker dargestellt; Rosenhonig, die Abkochung eines alkoholischen Auszugs aus Rosenblättern mit Honig und Glycerin; Boraxhonig, eine Lösung von Natriumborat in Rosenhonig u. a. m. Eine besondere Art medizinischer Honige bilden die

Sauerhonige (Oxymel), welche durch Eindampfen von Gemischen von gereinigtem Honig mit essigsauren Pflanzenauszügen hergestellt werden. Der einfache Sauerhonig wird aus verdünnter Essigsäure mit gereinigtem Honig bereitet, der Zeitlosenhonig aus Zeitlosenessig, der Meerzwiebelhonig aus Meerzwiebelessig mit gereinigtem Honig.

Latwergen (Electuaria) nennt man nach *D. A. 6* brei- oder teigförmige, zum inneren Gebrauch bestimmte Arzneizubereitungen aus festen oder flüssigen oder halbflüssigen Stoffen. Die festen Stoffe sind als feine Pulver zu verwenden und vor dem Zusatz der flüssigen oder halbflüssigen Bestandteile gut zu mischen. Zur Aufbewahrung bestimmte Latwergen sind, sofern sie keine leichtflüssigen Bestandteile enthalten, nach dem Mischen 1^h lang im Wasserbade zu erwärmen. Die gebräuchlichste Latwerge ist die Sennalatwerge, welche aus Sennesblätterpulver, Zuckersirup und Tamarindenmus besteht. In früherer Zeit (und wohl hier und da noch heute) wurden bedeutende Heilkräfte dem Theriak zugeschrieben, einer Opiumlatwerge, welche außer Opium noch eine große Anzahl (bis zu 80) aromatischer bzw. medizinisch wirksamer Bestandteile enthielt. Von größerer Bedeutung ist die allerdings nicht zum menschlichen Gebrauch dienende Phosphorlatwerge, eine aus geschmolzenem Phosphor, Schwefel, Wasser, Talg, Borax und Roggenmehl bestehende Mischung zur Vertilgung von Ratten.

Verreibungen (Triturationes) sind feinste Pulver, die durch anhaltendes Reiben eines Arzneimittels mit Milchzucker hergestellt werden. In der Verreibung darf auch mit der Lupe das verriebene Arzneimittel nicht mehr wahrnehmbar sein. Verreibungen finden vorzugsweise in der homöopathischen Arzneikunde Verwendung. In gewissem Sinne gehören zu den Verreibungen auch die

Pulvermischungen, die entweder durch Verreibungen der einzelnen pulverförmigen Bestandteile in geeigneten Reibschalen, unter Umständen mit darauffolgendem Durchschlagen des Pulvergemisches durch ein Sieb, oder mit Hilfe besonderer Mischmaschinen hergestellt werden. In allen Fällen muß der in geringster Menge vorhandene Anteil zunächst mit einem etwa gleichen Teil der übrigen Pulver verrieben werden, worauf man allmählich die Hauptmenge hinzufügt. Für die Pulvergemische gilt ebenfalls die Regel, daß die einzelnen Bestandteile mit bloßem Auge bzw. mit Hilfe einer schwachen Lupe nicht erkennbar

sein dürfen. In manchen Fällen kann das Mischen gleichzeitig mit dem Pulverisieren der Substanzen vorgenommen werden.

Beim Pulverisieren der Rohstoffe ist zunächst darauf zu achten, daß diese möglichst trocken sind, zu welchem Zwecke sie bei einer Temperatur von nicht über 50–60° getrocknet werden müssen, damit die wirksamen Bestandteile, so beispielsweise die ätherischen Öle, nicht zerstört werden. An solchen Ölen sehr reiche Vegetabilien trocknet man übrigens am besten in luftdicht verschlossenen Kästen oder Schränken über Kalk. In der Regel werden die Stoffe zunächst zerschnitten oder auf andere Weise zerkleinert, worauf sie getrocknet und dem Pulverisierapparat übergeben werden. Als solche Apparate sind im Gebrauch: Stampfwerke, Schlagkreuzmühlen, Excelsiormühlen, Kollergänge und Kugelmühlen (vgl. Zerkleinerungsapparate). Das fertige Pulver muß zur Herstellung absoluter Gleichmäßigkeit noch gesiebt werden, zu welchem Zwecke im Großbetriebe Siebmaschinen und Plansichter benutzt werden.

Unter den vorrätigen gemischten Pulvern sind von Wichtigkeit beispielsweise die Brausepulver, welche meist aus Gemischen von Natriumbicarbonat, Weinsäure und Zucker bestehen. Abarten davon sind die verschiedenen Backpulver, s. d., Bd. **II**, 51. Die verschiedenen Zahnpulver haben meist Calciumcarbonat zur Grundlage und Zumischungen von Magnesiumcarbonat, Veilchenwurzelpulver, Pfefferminzöl und medizinischen Seifen. Räucherpulver bestehen aus Myrrhe, Zucker, Bernstein, Weihrauch, Mastix und rotem Ton. Wundstreupulver bestehen aus pulverisiertem Bleipflaster, Wachs, Stärke, Talk und Borsäure oder aus pulverisiertem stearinsauren Blei, Stärke und Borsäure. Salicylstreupulver enthält 3 Tl. Salicylsäure, 10 Tl. Weizenstärke und 87 Tl. Talk. Eine besondere Art von Pulvern sind die

Ölzucker (Elaeosacchara), welche durch Mischen von 1 Tl. ätherischem Öl oder anderen aromatischen Substanzen mit 50 Tl. mittelfein pulverisiertem Zucker bereitet werden. Die mit ätherischen Ölen dargestellten Ölzucker besitzen eine ziemlich eng begrenzte Haltbarkeit. Von besonderer Wichtigkeit ist der hauswirtschaftlich verwendete Vanillezucker, welcher unter Zuhilfenahme von etwas Weingeist aus Vanille mit Milchzucker und Rübenzucker besteht. Als Ersatz des Vanillezuckers dient der Vanillinzucker, eine 3%ige Verreibung von Vanillin mit Zucker. Der Citronenzucker wird durch Abreiben von Citronen mit Stückzucker und nachheriges Pulverisieren dargestellt.

Konfektionen sind mit Zucker überzogene Rohstoffe des Pflanzenreiches oder nach Art des Zuckerwerks der Zuckerbäckereien verarbeitete Arzneistoffe. Den Typus der erstgenannten Klasse stellt das Pomeranzenkonfekt (Confectio oder Conditum Aurantii) dar, welches man in der Weise bereitet, daß man Pomeranzenschalen in Wasser einweicht, dann mehrere Tage in *konz.* Zuckerlösung legt, nun die Zuckerlösung etwas konzentriert, die Schalen nochmals 2 Tage hineinlegt, endlich herausnimmt und mit Zucker bestreut. Auf ähnliche Weise stellt man aus dem Kalmuswurzelstock das Kalmuskonfekt, aus Citronenschalen das Citronenkonfekt, aus der Ingwerwurzel das Ingwerkonfekt dar, während aus Aniskörnern bzw. aus Corianderkörnern wie aus Zittwerblüten die entsprechenden Konfekte durch Überzuckerung, d. h. durch Mischen mit einer *konz.* Zuckerlösung, bereitet werden. Rosenkonserven stellt man durch Vermischen zerstoßener, frischer Rosenblätter mit Zuckerpulver dar, Tamarindenkonserven werden aus einer aus Tamarindenmus, Zucker, Stärke und Sennesblätterpulver bestehenden Masse hergestellt, die man mit Schokolade überzieht. Morsellen (Bissen) werden in der Weise angefertigt, daß man Zucker in Wasser löst und bis zur Tafeldicke einkocht, worauf man Gewürze, nämlich in feine Streifen zerschnittene Pistazien, Mandeln, Citronat, Orangeat, grob gepulverten Zimt, Nelken, Kardamom, Ingwer, Galgantwurzel, Muskatnüsse u. s. w., hineinrührt, rasch in längliche Holzformen gießt, diese nach dem Erkalten der Masse auseinandernimmt und das Konfekt in Streifen schneidet. Zu den Konfektionen gehören ferner gewisse, zum innerlichen Gebrauch dienende Pasten, die aus Zucker bestehen, in dem die gelösten Arzneistoffe eingebettet sind, die also eine Art fester Zuckerlösungen bilden. Gummipaste (Lederzucker) wird

in komplizierter Weise aus Zucker, Gummi-arabicum-Pulver, Eiweiß, Orangenblütenwasser und Tragakanth hergestellt. Auch die Jujubenpasta gehört hierher, welche man aus den getrockneten Früchten von Zizyphus vulgaris Lam. bereitet, endlich auch die Isländisch-Moos-Pasta und die Süßholzpasta. Eine Art von Konfekt bilden auch die

Pastillen (Trochisci), nicht zu verwechseln mit den komprimierten Tabletten. Sie sollen an dieser Stelle von diesen gesondert abgehandelt werden, obgleich das *D. A. 6* beide Arzneiformen zusammenfaßt und dafür folgende Beschreibung gibt: Pastillen sind Arzneizubereitungen, zu deren Herstellung die gepulverten und nötigenfalls mit Binde- oder Auflockerungsmitteln gemischten Stoffe entweder unmittelbar durch Druck oder durch Überführung in eine bildsame Masse in die gewünschte Gestalt (Scheiben, Tabletten, Täfelchen, Zylinder, Kegel, Kugelabschnitte u. s. w.) gebracht und erforderlichenfalls mit Zucker, Schokolade, weißem Leim, Hornstoff oder anderen Stoffen überzogen werden. Schokoladenpastillen werden aus einer Mischung der arzneilichen Stoffe mit geschmolzener Schokoladenmasse, die aus Kakao und Zucker angefertigt ist, hergestellt. Jede Pastille muß, wenn nicht etwas anderes vorgeschrieben ist, 1 *g* schwer sein.

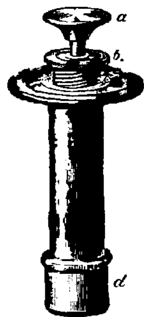


Abb. 248. Pastillenstecher von A. ZEMSCH G. M. B. H., Wiesbaden.

Zur Herstellung von Pastillen mischt man den Arzneistoff mit fein gepulvertem Zucker, feuchtet das Gemisch je nach Art des Arzneimittels mit Wasser, Weingeist oder Gummilösung an, rollt den Teig mit Hilfe einer Nudelkeule auf einem Brett aus, das mit Leisten eingerahmt ist, die so weit über den Rand des Brettes hervorragen, wie die Dicke der Pastille betragen soll (etwa 5 *mm*), und sticht aus dem Teig mit Hilfe eines Blechrohrs Pastillen aus. Man kann zum Ausstechen auch einen Pastillenstecher benutzen, dessen Stempel *a* mit einer konkaven oder konvexen Inschrift oder Zeichnung versehen ist, die dann auf der Pastille erscheint. Die Dicke der Pastille wird bei *c* und *d* reguliert; der Stecher *d* kann von beliebiger Form sein. Nach dem Auss'echen trocknet man die Pastillen an der Luft, später bei gelinder Wärme (Abb. 248).

Kakaopastillen werden aus dem Arzneistoff-Zucker-Gemisch unter Zusatz von geschmolzener Kakaomasse hergestellt. Sie werden nicht ausgestochen, die Masse wird vielmehr wie Schokolade in Täfelchenformen gebracht, dort durch Aufschlagen der Formen verteilt und erkalten gelassen. Trochisci im engeren Sinne fertigt man in der Weise an, daß man die Masse zu Kugeln formt und diese dann breitdrückt. Pastillen mit Schaummasse spritzt man vielfach aus einer mit sternförmiger Öffnung versehenen Spritze oder gießt sie aus einer Düte mit abgeschnittener Spitze. Sie nehmen dann Zeltform an und heißen Zeltchen. Solche Zeltchen werden ohne medikamentöse Zusätze auch fabrikatorisch hergestellt und erst bei Bedarf mit den Lösungen der betreffenden Arzneistoffe versehen.

Von der großen Zahl der im Handel befindlichen Pastillen können hier nur wenige Erwähnung finden, so in erster Linie die Santoninzeltchen, welche annähernd je 0,025 *g* Santonin enthalten, Colapastillen aus Colanußpulver bzw. Colaextrakt und Zucker, Emser Pastillen aus einer dem Emser Quellsalz ähnlichen Mischung und Zucker, Kaliumchloratpastillen aus Kaliumchlorat und Zucker, Molkenpastillen aus Weinsäure, Zucker und Milchzucker. Eine besondere Art von Pastillen bilden die sog. Sublimatpastillen, welche aus Sublimat und Kochsalz zu gleichen Teilen bestehen, rot gefärbt, von walzenförmiger Gestalt und 1 bzw. 2 *g* schwer sind. Sie dienen zur raschen Herstellung der zu Desinfektionszwecken üblichen 1‰igen Sublimatlösung.

Komprimierte Tabletten sind Arzneibereitungen, die entweder den wirksamen Stoff für sich oder gemengt mit Füll-, Binde- und Quellstoffen, wie z. B. Milchzucker, Talkum, Stärke, Tragant u. s. w., enthalten und in bestimmte Formen gepreßt sind; sie stellen also lediglich eine bequeme Dosierungsform dar, die insonderheit zur Einführung von Spezialpräparaten besonders geschätzt sind. Zur Herstellung von Tabletten dienen verschiedenartige Apparate von den einfachsten Handstempeln bis zu den kompliziertesten Maschinen, die viele Tabletten zu gleicher Zeit ausschlagen.

Bei den Komprimiermaschinen für Handbetrieb füllt man die Matrize mit dem betreffenden Pulver, setzt den Druckstempel darauf, preßt mit dem Hebel erst fest, schiebt den Zylinder über die Entleerungsöffnung und drückt nochmals leicht nieder, worauf die Tablette in das Schubkästchen fällt. Bei den größeren Maschinen arbeiten ein einstellbarer Unter- und ein Oberstempel gegeneinander. Das Pulver fällt automatisch aus einem Füllschuh in die Matrize, wo es vom Oberstempel zusammengepreßt und vom Unterstempel herausgehoben wird, worauf sich das Spiel automatisch von neuem wiederholt. Bei einer Maschine mit 20 Stempeln (Abb. 249) beträgt die Leistung in 10 Arbeitsstunden bis 150 000 Tabletten.

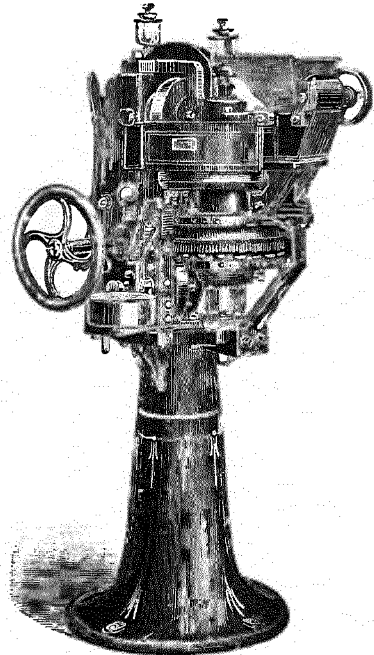


Abb. 249. Automatische Tabletten-Komprimiermaschine von F. KILIAN, Berlin-Lichtenberg.

Die meisten Pulver halten beim Komprimieren ohne irgend einen Zusatz zusammen; manche erfordern einen geringen Zusatz von den bereits erwähnten indifferenten Bindemitteln; damit die Tabletten in Wasser leichter zerfallen, werden Quellmittel hinzugefügt. Bei gewissen Substanzen ist es notwendig, sie erst einmal schwach zu pressen, dann zu pulverisieren und von neuem zu pressen. Von wichtigen Tabletten seien erwähnt: Rhabarber-, Natriumbicarbonat-, Kaliumchlorat-, Aspirin-, Pyramidon-, Veronal- und Saccharintabletten. Hieran schließen sich die Tabletten aus tierischen Stoffen, so beispielsweise die Schilddrüsentabletten, endlich auch die sehr kleinen Tabletten zur Herstellung subcutaner oder intraduraler Arzneimittellösungen, wie beispielsweise die Novocain-Suprarenintabletten u. a.

Literatur: Die Tablettenfabrikation und ihre maschinellen Hilfsmittel. Berlin 1921.

Plätzchen (Rotulae) sind plankonvexe Gebilde aus Zucker, welche in der Weise dargestellt werden, daß (nach DIETERICH, Helfenberg) eine zur Tafeldicke eingekochte Zuckerlösung auf Weißblech, welches heiß mit Wachs poliert wurde und erkaltet ist, aufgetropft wird. Um hierbei gleichmäßig große Tropfen zu erzielen, ist viel Geschick und Übung nötig.

Zur Herstellung kleinerer Mengen mischt man 95 *g* feines Zuckerpulver mit 5 *g* Weizenstärke und 0,5 Tragantpulver und rührt das Gemisch mit Zuckersirup zu einer dickflüssigen Masse an. Man füllt diese nun in ein 20 *cm* langes, 108 *mm* breites Stück Pergamentpapier ein, dessen eines Ende man vorher zuband, bindet dann auch das andere Ende zu, nachdem man eine Federpose mit dem spitzen, geöffneten Ende nach außen eingesetzt hat, und ist nun imstande, durch diese Öffnung die Masse tropfenweise auf Pergamentpapier auszudrücken.

Die Plätzchen dienen als Träger gewisser Arzneistoffe, die man ihnen in alkoholischer Lösung beimischt. Die bekanntesten sind die Pfefferminzplätzchen, welche 0,5% Pfefferminzöl enthalten. Hierher gehören auch die

Pillen, nach *D. A. 6* Arzneizubereitungen von kugel-, selten ei- oder walzenförmiger Gestalt, die vorzugsweise zum inneren Gebrauch dienen. Zu ihrer Herstellung werden die gepulverten Arzneistoffe, nötigenfalls mit geeigneten Bindemitteln gemischt, zu einer bildsamen Masse angestoßen, die in die erwähnte Gestalt gebracht wird. Sind bestimmte Bindemittel nicht vorgeschrieben, so sind Hefeextrakt und eine Mischung gleicher Teile Glycerin und Wasser oder gepulvertes Süßholz und gereinigter Süßholzsaft zu verwenden. Die einzelne Pille soll in der Regel 0,1 *g* wiegen. Enthält die Pillenmasse Stoffe, die sich mit organischen Substanzen leicht zersetzen, z. B. Silbernitrat, so ist in der Regel als Bindemittel weißer Ton und Glycerin zu benutzen.

Zur Herstellung einer Pillenmasse, die Balsame, ätherische oder fette Öle in erheblicher Menge enthält, darf gelbes Wachs verwendet werden. Zum Bestreuen der Pillen sind Bärlappsamen zu verwenden. Zum Lackieren benutzt man eine weingeistige Lösung von Tolubalsam, zum Überziehen mit weißem Leim eine im Wasserbade hergestellte Lösung von 1 Tl. weißem Leim in 3 Tl. Wasser, zum Versilbern reines Blattsilber. Bisweilen werden Pillen auch mit Blattgold, Hornstoff, Zucker oder anderen Stoffen überzogen

Zur Darstellung von Pillen bedient man sich gewisser maschineller Vorrichtungen, deren kleinste ein Ausrollbrett mit eiserner gerillter Einlage und gerilltem Rollholz bildet, deren kompliziertere sog. Rotationspillenmaschinen sind, die aus einer rotierenden, mit Rillen versehenen Kanalwalze und der sie umschließenden, gleichfalls gerillten Kanalplatte bestehen. Die Maschine zerschneidet die mit einer Teigpresse hergestellten runden Pillenstränge in Stückchen und rollt diese zu Pillen aus (Abb. 250).

Von der großen Zahl der im Arzneihandel befindlichen Pillen erwähnt das *D. A. 6* nur die eisenhaltigen Aloepillen, welche aus gleichen Teilen getrockneten Ferrosulfats und Aloe bestehen, sowie die BLAUDschen Pillen, die mit Eisensulfat, Kaliumcarbonat, gebrannter Magnesia, Zucker, Hefeextrakt und Glycerin frisch zubereitet werden und deren jede annähernd 0,028 *g* Eisen enthält. Die eisenhaltigen Aloepillen werden auch fabrikatorisch angefertigt; fast alle anderen gehören in den Bereich der Rezeptur.

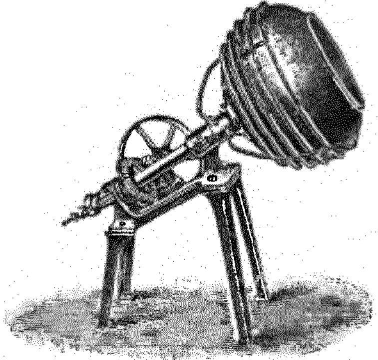


Abb. 251. Dragier- und Versilberungsmaschine von A. ZEMSCH G. M. B. H., Wiesbaden.

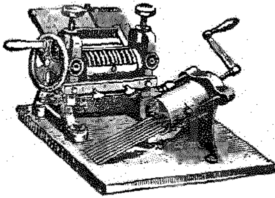


Abb. 250. Rotationspillenmaschine von A. ZEMSCH G. M. B. H., Wiesbaden.

Manche Pillen kommen in überzuckertem Zustande in den Handel und führen dann den Namen ***Dragees***.

Das Dragieren der Pillen wird in sog. Dragierkesseln vorgenommen. Bei kleineren Mengen bedient man sich nach DIETERICH einer großen Abdampfschale. Man feuchtet zu diesem Zweck mit Zuckersirup an, setzt dann nach und nach von einer aus 15 Tl. Zucker, 70 Tl. Weizenstärke und 15 Tl. bestem arabischen Gummi bestehenden feinsten Pulvermischung hinzu und rollt so lange, bis die Pillen nicht mehr aneinander kleben. Man verfährt nun nochmals genau wie vorher, bringt dann die Pillen in eine andere Schale, in welcher sich 0,5 Tl. Talkpulver befinden, und setzt hier das Rollen fort, um dem Überzug Glanz zu verleihen. Schließlich trocknet man an der Luft und reibt die trockenen Pillen mit einem weißen Tuch gut ab. Das Überziehen von Pillen mit Schokolade geschieht ähnlich wie das Dragieren, nur daß man eine Pulvermischung von 40 Tl. Kakao und 60 Tl. Zucker anwendet, die Pillen, wenn der Überzug dick genug erscheint, einige Stunden an der Luft trocknet und dann in einer Abdampfschale, die man im Wasserbade auf 35° erwärmt hat, bis zum Erkalten rollt. Schließlich erhöht man den Glanz durch Rollen in etwas mit Äther verdünnter Benzoetinktur. Die zu dragierenden Pillen müssen durchaus trocken und glycerinfrei sein. Abb. 251 zeigt eine Dragier- und Versilberungsmaschine. Man bringt die Präparate mit der Masse in die Kupfertrommel und läßt diese rotieren, wodurch in kurzer Zeit der beabsichtigte Zweck erreicht wird.

Körner (Granula) sind sehr kleine Pillen, bei denen die betreffenden Arzneistoffe mit Milchzucker und Rohrzucker verrieben werden. Die Masse wird dann mit Hilfe von Gummi arabicum, Zuckersirup oder Glycerin bereitet. In gekörnter Form kommen auch die sog.

Brausesalze in den Handel, von denen das brausende Bromsalz das gebräuchlichste ist.

Zu seiner Darstellung arbeitet man ein Gemisch von 200 Tl. Bromkalium mit 200 Tl. Bromnatrium, 100 Tl. Bromammonium, 400 Tl. Natriumbicarbonat, 360 Tl. Weinsäure und 200 Tl. absolutem Alkohol gut durch, reibt die feuchte Masse durch ein Haarsieb, breitet sie auf Pergamentpapier aus, trocknet sie rasch bei 25—30°, zerdrückt die etwas zusammenhängenden Körner vorsichtig und bewahrt sie in Glasbüchsen auf. Alle Pulver müssen vor der Verarbeitung gut trocken sein.

Auf ähnliche Weise werden brausendes Bromeisensalz (dieses mit Eisenpyrophosphat), brausendes Karlsbader, brausendes Marienbader Salz und andere brausende Salze hergestellt.

Teemischungen (Species) sind nach *D. A. B.* Gemische von unzerkleinerten oder zerkleinerten Pflanzenteilen miteinander oder mit anderen Stoffen. Bisweilen werden die Pflanzenteile mit Lösungen anderer Stoffe durchtränkt und darauf getrocknet. Die Pflanzenteile sind bei solchen Teegemischen, die zur Herstellung von Aufgüssen oder Abkochungen dienen, grob oder mittelfein, bei solchen Teegemischen, die zur Füllung von Kräutersäckchen dienen, fein zu schneiden. Teegemische zu Umschlägen

sind aus groben Pulvern zu bereiten. Wichtige Tees sind beispielsweise: Harntreibender Tee (Species diureticae), bestehend aus Liebstöckelwurzel, Hauhechelwurzel, Süßholz und Wacholderbeeren, ferner abführender Tee (Species laxantes), welcher Sennesblätter, Holunderblüten, Fenchel, Anis, Kaliumtartrat und Weinsäure enthält, endlich auch der Holztee (Blutreinigungstee, Species lignorum), aus Guajacholz, Hauhechelwurzel, Süßholz, Sassafrasholz, und der Brusttee (Species pectorales), aus Eibischwurzel, Süßholz, Veilchenwurzel, Huflattichblättern, Wollblumen und Anis bestehend.

Süßholzextraktpräparate (Lakritzenpräparate, Succuspräparate). Die Grundlage dieser Präparate bildet das Süßholzextrakt, auch Lakritzensaft oder Bärenzucker genannt. Es besteht aus dem wässerigen, zu einer festen Masse eingedickten Extrakt der unterirdischen Teile von Glycyrrhiza glabra L. und bildet glänzende, schwarze, in der Wärme etwas erweichende Stangen oder Blöcke, die in scharfkantigen Stücken brechen und süß schmecken. Sie sind meist mit dem Fabrikstempel versehen. Das rohe Süßholzextrakt des Handels enthält meist fremdartige Bestandteile, deren Menge nicht mehr als 25% betragen soll. Der wichtigste Bestandteil des rohen „Succus" ist das Glycyrrhizin, welches in guten Handelspräparaten bis zu 30% enthalten sein soll. Die gebräuchlichsten Succuspräparate sind: Gereinigtes Lakritzenextrakt, welches durch Auflösen von rohem Lakritzen in destilliertem Wasser bereitet wird, indem man den rohen Succus zwischen dünne Strohschichten in ein Faß bringt, darin mehrere Tage ruhig stehen läßt, dann die Lösung abzieht und zur Extraktdicke eindampft.

Lakritzen in Stangen stellt man dar, indem man 300 *g* Zuckerpulver in 400 *g* gereinigtem Süßholzextrakt in der Wärme löst, 300 *g* feinstes Süßholzpulver hinzufügt und die Masse in dünne Stangen ausrollt. Im Fabrikbetriebe wird die Masse mit Hilfe von Knetmaschinen hergestellt und aus einer nach Art der Pflasterpressen konstruierten Presse mit durchlöcherter Matrize in Stangenform ausgedrückt. Man hängt die Stangen dann in einen Trockenschrank zum Austrocknen.

Salmiaktabletten sind Täfelchen aus Süßholzextrakt mit Ammoniumchlorid.

9 Tl. Süßholzextrakt werden in Wasser gelöst, mit 1 Tl. Ammoniumchlorid versetzt, eingedampft; die feste Teigmasse wird in Täfelchen ausgerollt, nach dem Trocknen in rautenförmige Blättchen zerschnitten und nochmals getrocknet. Die Salmiaktabletten kommen auch mit Zusatz von Menthol, Anisöl und anderen expektorierenden Stoffen in den Handel. Vielfach werden sie auch mit Silberfolie bedeckt. Cachou wird aus einer Masse hergestellt, die aus 300 Tl. Zucker, 400 Tl. Süßholzextrakt, 300 Tl. Süßholzpulver, 4 Tl. Anisöl und 1 Tl. Fenchelöl besteht. Die Masse wird mit Hilfe der nach Art einer Pflasterpresse konstruierten Cachoupresse in dünne Fäden gepreßt, die man dann zum Trocknen aufhängt und in kleine Stückchen zerbricht.

Hefepräparate sind wirksame Blutreinigungsmittel. Zu ihrer Darstellung benutzt man ausschließlich untergärige Bierhefe, die ausgewaschen und entbittert und darnach bei einer Temperatur von höchstens 40° getrocknet und mittelfein gepulvert wird. Es kommt eine Reihe von Hefepräparaten in den Handel, deren Eigenart auf den Verschiedenheiten in der Reinigung der Hefe beruht.

Milchpräparate, insbesondere Molken, Labessenz, Kumis, Kefir, Yoghurt, s. unter Milch.

Emulsionen sind nach *D. A. 6* milchähnliche Arzneizubereitungen, die Öle, Fette, Harze, Gummiharze, Campher, Walrat, Wachs, Balsame oder andere Stoffe in sehr feiner und gleichmäßiger Verteilung enthalten. Sie werden aus Samen oder aus den genannten Stoffen, nötigenfalls unter Zusatz von Bindemitteln, wie arabischem Gummi, Gummischleim, Tragant, Eigelb, durch inniges Zerstoßen, Verreiben oder Schütteln mit Flüssigkeiten hergestellt.

Auf 1 Tl. Samen nimmt man so viel Wasser, daß damit 10 Tl. Emulsion bereitet werden; zu Ölemulsionen nimmt man 2 Tl. Öl, 1 Tl. fein gepulvertes arabisches Gummi und 17 Tl. Wasser. Die Emulsionen werden in der Regel frisch vor dem Gebrauch hergestellt; eine Ausnahme davon macht nur die Lebertranemulsion, zu deren Darstellung das *D. A. B.* eine besondere Vorschrift gibt, welche ein haltbares Präparat liefern soll.

Gekochte Öle. Den Typus dieser Präparate bildet das Bilsenkrautöl.

100 Tl. grob gepulverte Bilsenkrautblätter werden mit einem Gemisch aus 75 Tl. Weingeist und 3 Tl. Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtet, in einer gut bedeckten Schale 12^{h} lang stehen lassen, worauf man 1000 Tl. Erdnußöl hinzufügt, die Mischung unter wiederholtem Umrühren auf dem

Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Weingeistes und der Ammoniakflüssigkeit erwärmt und ausgepreßt, später das Öl filtriert.

Auf dieselbe Weise werden dargestellt: Wermutöl, Belladonnaöl, Hanföl, Spanischfliegenöl, Kamillenöl, Steinkleeöl, Pappelknospenöl, Stechapfelblätteröl und andere gekochte Öle. Der Zusatz von Ammoniak hat den Zweck, die Alkaloide aus den Drogen frei und dadurch in dem Öl löslich zu machen.

Geschwefelte Öle werden bereitet, indem man Leinöl mit Schwefel bis zur Erzielung einer gleichmäßig schwarzen Farbe kocht, wobei eine Addition von Schwefel stattfindet. Geschwefeltes Terpentinöl wird durch Auflösen von geschwefeltem Leinöl in Terpentinöl hergestellt.

Salben sind nach *D. A. 6* Arzneimittel zum äußeren Gebrauch, deren Grundmasse in der Regel aus Fett, Öl, Lanolin, Vaselin, Ceresin, Glycerin, Wachs, Harz, Pflastern und ähnlichen Stoffen oder aus deren Mischungen besteht. Sie sind bei Zimmertemperatur von butterähnlicher Konsistenz und schmelzen, mit Ausnahme von Glycerinsalbe, beim Erwärmen. Wenn bei der Bereitung einer Salbe Schmelzen erforderlich ist, so werden zunächst die schwer schmelzbaren Stoffe verflüssigt und dann die leichter schmelzbaren zugesetzt, wobei jede unnötige Steigerung der Temperatur zu vermeiden ist. Die geschmolzene Masse wird bis zum Erkalten gerührt. Gleichzeitig wird die Beimengung anderer, nicht schmelzbarer Stoffe vorgenommen. Wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, werden unlösliche oder schwerlösliche Stoffe als feinste Pulver mit wenig Salbengrundlage, die nötigenfalls etwas erwärmt wird, angerieben. Nachdem eine völlig gleichmäßige Verteilung erzielt ist, wird der Rest der Salbengrundlage hinzugemischt. Im Wasser leichtlösliche Salze sowie Extrakte sind in wenig Wasser zu lösen oder damit anzureiben und mit der gesamten Grundmasse zu mischen. Die Zahl der gebräuchlichen Salben ist sehr groß. Unter den vom *D. A. 6* aufgeführten sind die wichtigsten die Borsalbe, die Wachssalbe, die kolloidale Silbersalbe, die Bleiweißsalbe, die Glycerinsalbe, die weiche Salbe (Vaseline und Lanolin zu gleichen Teilen), die weiße Quecksilberpräcipitatsalbe, die Quecksilberoxydsalbe, die Jodkaliumsalbe, der Cold-cream, die Bleisalbe, die Zinksalbe.

Im Großbetriebe bedient man sich zur Herstellung von Salben maschineller Einrichtungen, wie Rührwerke oder Salbenmühlen. Letztere haben einen zylindrischen Trichter, der emailliert ist, die treibenden Porzellansteine sind plan und von in der Mitte tiefen Furchen durchzogen. Der Kolben ist aus Pockholz; man kann ihn auf beliebigen Vorschub einstellen, worauf er selbsttätig niedergeht. Für den Fall, daß Salben oder Fette verrieben werden sollen, die einer Erwärmung bedürfen, kann man den Trichter mit einem Kupfermantel zum Eingießen von warmem Wasser umgeben.

Als Salbengrundlagen wurden außer den gewöhnlichen Fetten Paraffinsalbe, Vaseline und Wollfette eingeführt, ferner die harte Salbengrundlage von Miehe, bestehend aus festem und flüssigem Paraffin, das Issleibsche Cearin, bestehend aus Carnaubawachs und Ceresin, das Fetron, bestehend aus Stearinsäureanilid und Vaselin u. a.

Cerate sind Arzneizubereitungen zum äußeren Gebrauch, deren Grundmasse aus Wachs, Fett, Öl, Ceresin oder ähnlichen Stoffen oder aus deren Mischungen besteht. Sie werden in Formen gegossen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und werden bei gelindem Erwärmen flüssig. Man bedient sich zweckmäßig durch Rippen in Quadrate eingeteilter Schokoladenformen, die man, wenn es sich um harzhaltige Cerate handelt, mit Zinnfolie durch Andrücken auskleidet. An Stelle der Blechformen kann man auch solche aus Holz verwenden oder auch Kapseln aus Wachspapier. In manchen Fällen gießt man die Cerate auch in Röhrenform aus, zu welchem Zwecke man sich Röhren aus Weißblech oder auch auseinandernehmbarer, gußeiserner Formen bedient. Wichtige Cerate sind: Muskatbalsam, aus Wachs, Erdnußöl und Muskatöl bestehend, Baumwachs aus Harz, Wachs, Japanwachs, Talg, Terpentin und Curcumaextrakt, Lippenpomade, enthaltend Wachs, Walrat, Mandelöl und parfümierende Substanzen. Eine sehr ähnliche Arzneiform sind die

Salbenstifte, welche neuerdings meistens in Blechtuben mit einschiebbarem Boden eingehüllt sind. In dieser Form kommen besonders in den Handel: Borsalbenstifte, Chrysarobinsalbenstifte, Jodoformsalbenstifte, Mentholsalbenstifte, Salicyltalg u. a.

Ätzstifte werden durch Schmelzen der Bestandteile und Ausgießen in Formen dargestellt, so beispielsweise die Höllensteinstifte, ferner die sog. Ätzstifte aus Ätzkalk und Ätzkali und die Chlorzinkstifte, aus Chlorzink und Chlorkalium bestehend.

Bougies (Stäbchen) werden hergestellt, indem man den Arzneistoff mit Kakaobutter verreibt und die Masse durch eine Bougiespritze treibt. Es werden auf diese Art vorzugsweise Jodoform- und Silbernitratbougies angefertigt. An Stelle von Kakaobutter verwendet man auch Massen aus arabischem Gummi und Glycerin.

Linimente sind zum äußeren Gebrauch bestimmte, flüssige oder feste, gleichmäßige Mischungen, die Seife oder Seife und Fette oder Öle und ähnliche Stoffe enthalten. Sie werden meist durch einfaches Schütteln der Bestandteile angefertigt. Terpentinöl muß vorher mit Eigelb emulgiert werden; Styrax- und Perubalsam werden vorher mit Ricinusöl vermischt. Das wichtigste, hierher gehörende galenische Präparat ist das Ammoniakliniment, welches aus 60 Tl. Erdnußöl, 18 Tl. Ricinusöl, 22 Tl. Ammoniakflüssigkeit und 0,1 Tl. medizinischer Seife besteht. Ihm schließen sich das Campherliniment aus Campher, Ammoniakflüssigkeit, Erdnußöl, Ricinusöl und Seife, dann die Saponimente (Seifenlinimente) an, unter diesen in erster Linie der Opodeldok, welcher aus medizinischer Seife, Campher, Weingeist, Ammoniakflüssigkeit und einer Reihe ätherischer Öle zusammengesetzt ist. Eine moderne Arzneiform sind die Vasolimente, Mischungen von weingeistiger Ammoniakflüssigkeit mit Ölsäuren, Vaselinöl und gewissen medikamentösen Substanzen, mit denen sie mehr oder minder klare Lösungen geben. So stellt man ein Creolin-, ein Ichthyol-, Menthol-, Salicyl-, Jodoform-, Terpentin-, Schwefelvasoliment dar und manche andere.

Pasten zum äußeren Gebrauch sind Arzneizubereitungen von der Konsistenz einer zähen Salbe oder eines knetbaren Teiges. Sie werden in der Regel durch Mischen eines oder mehrerer pulverförmiger Arzneimittel mit Öl, Fett, Wachs, Ceresin, Vaselin, weißem Leim, Wasser oder anderen Stoffen hergestellt. Die wichtigste Paste ist die Zinkpasta, bestehend aus Zinkoxyd, Talk und Vaselin.

Medizinische Seifen sind Arzneizubereitungen, deren Grundmasse aus Seife besteht. Über ihre Herstellung s. Seifen.

Eine Seifenlösung besonderer Art ist der vorzugsweise zur Händedesinfektion dienende Seifenspiritus, zu dessen Darstellung man 6 Tl. Olivenöl, 7 Tl. Kalilauge und 7,5 Tl. Weingeist in einer verschlossenen Flasche unter wiederholtem Umschütteln stehen läßt, bis vollständige Verseifung eingetreten ist und eine Probe der gleichmäßigen Flüssigkeit sich mit Wasser und Weingeist klar mischen läßt. Alsdann werden 22,5 Tl. Weingeist und 17 Tl. Wasser hinzugefügt.

Pflaster sind Arzneizubereitungen, deren Grundmasse aus Bleisalzen der in Ölen und Fetten vorkommenden Säuren, aus Fett, Öl, Wachs, Harz, Terpentin oder aus Mischungen einzelner dieser Stoffe besteht. Die Pflaster werden in Tafeln, Stangen oder Stücke von verschiedener Form gebracht oder auf Stoff gestrichen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und in der Hand knetbar, beim Erwärmen werden sie flüssig. Wenn nicht besondere Vorschriften gegeben sind, werden zur Darstellung der Pflaster die schwer schmelzbaren Bestandteile zuerst für sich geschmolzen, dann die leichter schmelzbaren hinzugesetzt und der halb erkalteten Masse die gut getrockneten, pulverförmigen sowie die flüchtigen Stoffe und andere Zusätze durch Rühren beigemischt. Die Grundlage vieler Pflaster bildet das Bleipflaster.

Gleiche Teile Bleiglätte, Erdnußöl und Schweineschmalz werden unter wiederholtem Zusatz von Wasser und unter fortdauerndem Umrühren so lange gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist und eine in kaltes Wasser gegossene Probe der Masse die nötige Härte erlangt hat. Das noch warme Pflaster wird durch wiederholtes Auskneten mit warmem Wasser vom Glycerin und darauf

durch längeres Erwärmen im Wasserbade vom Wasser befreit. Mit Hilfe von Bleipflaster wird in erster Linie das Heftpflaster durch Zusammenschmelzen von 100 Tl. Bleipflaster, 10 Tl. gelbem Wachs, 10 Tl. Dammar, 10 Tl. Kolophonium und 1 Tl. Terpentin angefertigt. Andere wichtige Pflaster sind das Bleiweißpflaster, das Gummipflaster, das Seifenpflaster, das Salicylseifenpflaster, das Spanischpfefferpflaster.

Die meisten Pflaster kommen in Stangenform ausgerollt, ausgepreßt oder ausgegossen in den Handel. Viele Pflaster befinden sich bereits in gestrichenem Zustande im Verkehr. Zum Zwecke des Ausstreichens bedient man sich besonderer Maschinen, welche aus auseinandernehmbaren, erwärmbaren Metallkästen bestehen, die am Boden einen Schlitz haben, unter dem man die Leinwand hinwegzieht Sie sind ähnlich konstruiert wie die in der Filmfabrikation benutzten Gießer (Bd. V, 349, Abb. 209).

Gewisse gestrichene Pflaster, so besonders das Capsicumpflaster, werden bei der Herstellung perforiert, wozu besondere Maschinen erforderlich sind. Das sog. englische Pflaster ist eine auf Taffet gestrichene Hausenblasenlösung. Neuerdings sind die Kautschukpflaster (Collemplastra) zu großer Bedeutung gelangt; sie haben den gewöhnlichen gestrichenen Pflastern gegenüber den Vorzug leichter Entfernbarkeit von der Haut, was besonders bei der Verwundetenpflege von großer Bedeutung ist.

Das Kautschukheftpflaster wird nach dem *D. A. B.* aus 20 Tl. Kautschuk, 11 Tl. Dammar, 8 Tl. Kolophonium, 10 Tl. rohem Zinkoxyd, 10 Tl. fein gepulverter Veilchenwurzel, 30 Tl. Wollfett und 148 Tl. Petrolbenzin dargestellt. Der Kautschuk wird in 120 Tl. Petrolbenzin gelöst; dann wird das Dammar und das Kolophonium in 20 Tl. Petrolbenzin gelöst, vom Absatz abgegossen und durchgeseiht. Das Zinkoxyd und die Veilchenwurzel werden mit den übrigen 8 Tl. Petrolbenzin zu einer dicken gleichmäßigen Paste und schließlich mit dem Wollfett zu einer feinverteilten Salbenmasse verrieben. Diese Masse wird dann mit der Harzlösung und der Kautschuklösung durch Rollen in einer Flasche gemischt und nach einigen Stunden mit Hilfe einer Streichmaschine auf ungestreiftem Schirting ausgestrichen. Das bestrichene Gewebe läßt man auf fester Unterlage bei Zimmertemperatur liegen, bis alles Petrolbenzin verdunstet ist.

Gelatinepräparate. Seitdem man in der Lage ist, die Gelatine in einem Zustande der Reinheit darzustellen, welcher ihrer medikamentösen Verwendung nicht mehr entgegensteht, ist eine Reihe von Arzneiformen eingeführt worden, die eine Gelatinemasse zur Grundlage bzw. als Träger der Arzneimittel besitzen. Zunächst sind hier die Gallerten zu nennen, mit Gelatine hergestellte Zubereitungen, die bei Zimmertemperatur elastisch sind und bei gelindem Erwärmen flüssig werden, so die Salicylsäuregelatine, die essigsaure Tonerde-, die Chrysarobingelatine, die zum Einschließen mikroskopischer Objekte dienende Glyceringelatine und die Zinkleime. Aus isländischem wie irländischem Moos stellt man „Gelatinen“ (Gelees) ohne Gelatinezusatz dar. Gelatinelamellen werden auf die Weise bereitet, daß man Arzneistoffe in Gelatinelösung einbettet, die Masse in Formen preßt und trocknet, worauf man sie in Täfelchen von bestimmtem Inhalt schneidet. Solche Lamellen werden beispielsweise mit Mutterkornextrakt hergestellt. Durch Zusammenschmelzen von Gelatine mit Arzneisubstanzen und nachheriges Ausgießen in Formen stellt man die Gelatinestäbchen (Gelatinebougies, Wundstäbchen) dar, so beispielsweise Gelatinestäbchen mit Alaun, Tannin, Silbernitrat, Eisenchlorid, Jodoform u. s. w. Auch Gelatinekugeln mit Tannin, Alaun und anderen Arzneistoffen spielen im Arzneischatz eine Rolle.

Gelatinekapseln (Capsulae gelatinosae) sind neuerdings zur Aufnahme von flüssigen wie von festen, in Wasser löslichen medikamentösen Stoffen mehr und mehr eingeführt worden. Man unterscheidet zunächst geschlossene und offene, mit einem Gelatinedeckel versehene Gelatinekapseln. Die letztgenannten werden mit „Capsulae operculatae“ bezeichnet. Von den geschlossenen unterscheidet man wieder harte, halbweiche und weiche. Alle werden aus einer aus Gelatine, Zucker, Glycerin und Wasser bestehenden Masse hergestellt, deren Sondervorschriften in den Fabriken geheimgehalten werden.

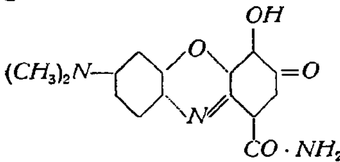
Nach der niederländischen Pharmakopöe nimmt man für harte Kapseln 30 Tl. Gelatine, 60 Tl. Wasser und 10 Tl. Glycerin, für weiche Kapseln 23 Tl. Gelatine, 32 Tl. Wasser und 45 Tl. Glycerin. In

jedem Falle ist nur beste Gelatine zu verwenden. Man weicht diese in Wasser ein und schmelzt sie dann im Wasserbade mit den übrigen Bestandteilen zusammen, worauf man in die Masse ovale oder kugelige, bei den Deckelkapseln zylindrische, vorher geölte Metallformen taucht, die sich auf Stielen befinden. Nach dem Erkalten schneidet man die Kapsel hart über dem Stiel ab, zieht sie von der Form ab und stellt sie mit der Öffnung nach oben auf ein mit passenden Löchern versehenes Brett, worauf man sie mit einer Spritze bzw. mit Hilfe eines Füllapparates mit dem Medikament anfüllt bzw. mit Hilfe eines Trichterchens mit dem medikamentösen Pulver vollstopft. Die runden bzw. ovalen Kapseln verschließt man endlich mit einem Tropfen Gelatine, die Deckelkapseln mit dem Deckel. Zur Herstellung kann man auch folgende Vorrichtung benutzen: Man gibt eine frisch ausgegossene Platte der Gelatinemasse auf eine erwärmte, perforierte Matrize, gießt die medikamentöse Flüssigkeit darüber, legt die zweite Gelatineplatte darauf und stülpt darüber eine zweite Matrize, deren Löcher genau mit denen der unteren übereinstimmen, worauf man das Ganze dem Druck einer hydraulischen Presse aussetzt. Die Kapseln bilden sich dann durch Hineintreiben der Gelatinemasse, welche die Arznei umschließt, in die Löcher.

Die Bemühungen zur Herstellung derartig gehärteter Gelatinekapseln, daß sie den Magen ungelöst passieren und sich erst im Darmkanal auflösen, sind bisher nicht mit dem gewünschten Erfolge gekrönt worden.

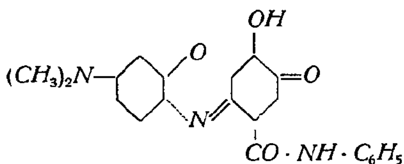
Suppositorien (Stuhlzäpfchen) sowie Vaginalkugeln (Globuli) sind walzen-, kegel-, ei- oder kugelförmige Zubereitungen, die zur Einführung in den Körper bestimmt sind und deren Grundmasse aus Kakaobutter besteht, sofern nichts anderes vorgeschrieben ist. Die Arzneistoffe werden der Grundmasse unmittelbar oder in Lösung oder mit einer geeigneten Flüssigkeit angerieben zugemischt. Stark wirkende oder feste Arzneistoffe dürfen in Hohlzäpfchen unvermischt nur dann eingeführt werden, wenn es ausdrücklich verschrieben ist. In der Regel mischt man das Arzneimittel mit der geschmolzenen Kakaobutter und gießt das Gemisch in halberstarrtem Zustande in Papierdüten oder andere Formen. Oder man verreibt die medizinischen Substanzen mit der Kakaobutter und formt daraus die Zäpfchen oder Kugeln unter Zuhilfenahme von etwas Talkum mit der Hand oder mit Hilfe einer Presse. *Vogtherr (Siedler).*

Gallaminblau in Teig (*Geigy, I. G., Durand*) wurde 1889 von GEIGY dargestellt und ist ein beizenziehender Oxazinfarbstoff, der, mit Chromacetat auf Kattun gedruckt, rötliches Blau liefert.



2 Tl. Gallaminsäure werden mit 3 Tl. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in essigsaurer Lösung erwärmt. *D. R. P.* 48996 (*Friedländer* 2, 169). Der Farbstoff wird in die Bisulfitverbindung übergeführt, um ihm die für seine Hauptanwendung im Kattundruck geeignete Form zu geben. Er stellt dann eine graue Paste dar, die sich in Wasser mit grünlicher Farbe löst. Er färbt auch auf gechromte Wolle ein licht- und walkechtes, lebhaftes rötliches Blau. *Ristenpart.*

Gallanil-Farbstoffe (*Durand*) sind mit dem vorigen verwandte beizenziehende Oxazinfarbstoffe. So das 1889 von MOHLER durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäureanilid nach *D. R. P.* 50998 (*Friedländer* 2, 169) erhaltene Gallanilviolett BS, eine schwarze Paste, in Wasser mit blauer Farbe schwer löslich; ferner der Gallanilindigo P durch Behandeln von Gallaminblau mit Anilin; die Marke PS ist die Sulfosäure und zieht auch auf ungebeizte Wolle und Seide; schließlich das Gallanilgrün oder Solidgrün G, das durch Nitrieren von Gallanil-indigo erhalten wird. *Ristenpart.*

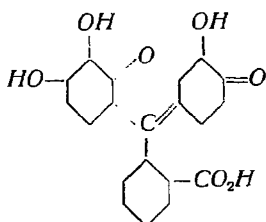


Gallazin A (*Durand*) wurde 1893 von DE LA HARPE durch Kondensation von Gallocyanin mit 2-Naphthol-6-sulfosäure und nachfolgende Oxydation dargestellt. *D. R. P.* 77452, 79839 (*Friedländer* 4, 495, 499). Es ist ein Oxazinfarbstoff, der als schwarzer, in Wasser löslicher Teig und als Pulver in den Handel kommt. Der Farbstoff wird hauptsächlich zum Drucken und Färben von Wolle und Seide verwendet und liefert reine indigoblaue Töne mit guten Echtheitseigenschaften. Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Hydrosulfit wird er auch im Ätzdruck angewendet. *Ristenpart.*

Gallazolblau (*Geigy*) sind sehr echte Baumwolldruckfarbstoffe in Verbindung mit Chromacetat, ähnlich dem Gallazin.

Ähnliche Druckfarbstoffe sind Gallazol-blaugrün FD, -cyanin RR, -cyanol B, -grün D, -orange R, 2 R und -viridin B. *Ristenpart.*

Gallein Teig IRG (*Geigy*) wurde 1871 von BAEYER durch Erhitzen von Pyrogallol mit Phthalsäureanhydrid auf 190–200° dargestellt. O. GÜRKE ersetzte 1884 das Pyrogallol durch Gallussäure, von der er 37,6 *kg* mit 17 *kg* Phthalsäureanhydrid auf 220 bis 235° bis zum Festwerden der Schmelze erhitzte. *D. R. P.* 30648 (*Friedländer* **1**, 319). Es ist ein beizenziehender Pyroninfarbstoff, der als violette Paste in den Handel kommt und sich in kaltem Wasser wenig, in heißem leichter mit scharlachroter Farbe löst. Die Marke W Pulver ist das Natriumsalz. Gallein färbt chromierte Wolle walk-, schwefel- und potting- sowie ziemlich lichtecht blauviolett und dient auch im Kattundruck. Auf Seide zieht man den lebhafteren, wenn auch weniger lichtechten Tonerdelack dem Chromlack vor.



Ristenpart.

Gallium, *Ga*, Ordnungszahl 31, Atomgewicht 69,72, wurde von LECOQ DE BOISBAUDRAN 1875 in der Zinkblende von Pierrefitte (vallée d'Argèles, Pyrenäen) entdeckt, nachdem MENDELEJEW bereits 1871 seine Existenz vorausgesagt und es als Ekaaluminium bezeichnet hatte. Es ist ein silberweißes Metall, das sich an der Luft oberflächlich oxydiert und von Wasser nicht angegriffen wird. *Schmelzp.* 29,75°; *D* 5,904 (fest), 6,095 (flüssig), beides bei Schmelztemperatur; kubischer Ausdehnungskoeffizient 0,000055 (TH. W. RICHARDS und S. BOYER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 274 [1921]; RICHARDS und W. M. CRAIG, ebenda **45**, 1155 [1923]). Gallium ist durch 2 violette Linien im Funkenspektrum charakterisiert. Gleich dem Aluminium wird es von Salpetersäure wenig angegriffen. Es löst sich leicht in Salzsäure, ferner auch in Kalilauge und Ammoniak. Mit wenig Aluminium gibt es eine Legierung, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und Wasser energisch zersetzt. Die Verbindungen des Galliums zeigen vielfach Ähnlichkeit mit den entsprechenden des Aluminiums.

Vorkommen und Darstellung. Gallium ist ein sehr seltenes Element. Man findet es in einigen Zinkblenden bis zu 0,002%, so in der schwarzen Blende von Bensberg a. Rh., der gelben Blende von Asturien, der braunen von Pierrefitte, in amerikanischen Blenden (z. B. von Phönixville) u. s. w. Aus 4300 *kg* Bensberger Blende gewannen BOISBAUDRAN und JUNGFLEISCH (*Compt. rend. Acad. Sciences* **86**, 475 [1878]; JUNGFLEISCH, *Bull. Soc. chim. France* [2] **31**, 50 [1879]) 62 *g* Gallium. Die Destillationsrückstände der Zinkraffination von Bartlesville (Oklahoma), die hauptsächlich aus Blei bestehen, zeigen einen mittleren Gehalt an Gallium von 0,1% (TH. W. RICHARDS und W. M. CRAIG, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1155 [1923]). Rohes Bessemereisen enthält bis zu 0,003% *Ga*. Darstellung aus dem Roheisen von Middlesbourough s. W. N. HARTLEY und H. RAMAGE, *Journ. chem. Soc. London* **71**, 533 [1897]; Darstellung aus Zinkoxyd s. H. O. FOGG und C. JAMES, *Journ. Amer. chem. Soc.* **41**, 947 [1919]. Der Flugstaub der Gaswerke von Norwich, die Kohle von South Yorkshire verarbeiten, enthält etwa 2% Gallium (H. RAMAGE, *Nature* **119**, 783 [1927]). Im Lepidolith fand man 0,007% Gallium (J. PAPISH und D. A. HOLT, *Journ. physical. Chem.* **32**, 142 [1928]) und im Germanit von Tsumub (Südwestafrika), auch Rosenerz genannt, 0,57% und 0,74% (J. S. THOMAS und W. PUGH, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 816 [1924]; KEIL, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **152**, 101 [1926]; F. W. KRIESEL, *Metall u. Erz.* **20**, 257 [1923]).

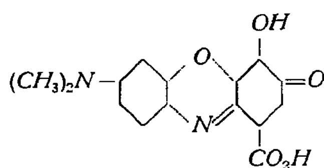
Die Gewinnung des Galliums ist naturgemäß sehr kompliziert, weil es in so geringen Mengen in den Rohstoffen vorliegt und zumeist noch von einer Fülle von Begleitern getrennt werden muß. Wir müssen auf die angegebene Literatur verweisen und führen nur noch einige Arbeiten neuerer Zeit an, in denen zum Teil bequemere Trennungsverfahren als früher beschrieben werden: P. E. BROWNING und L. E. PORTER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 126 [1921]; E. H. SWIFT, ebenda **46**, 2375 [1924]; J. PAPISH und D. A. HOLT, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1641; D. A. HOLT, *Journ. physical Chem.* **32**, 142 [1928]; J. PAPISH und L. E HOAG, *Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 2118 [1928]. Zur Raffinierung überzieht man das Gallium durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure mit einer Haut von Galliumchlorid und erhitzt dann im Vakuum, bis sich das Chlorid verflüchtigt hat und gelöstes Gas ausgetrieben ist. Ein derartig gereinigtes Metall haftet nicht mehr am Glase, was für seine Verwendung von besonderer Wichtigkeit ist (CO. FRANÇAISE POUR L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS THOMSON-HOUSTON, *E. P.* 610 192 [1925]; GENERAL ELECTRIC CO., New-York, übertragen von S. BOYER, *A. P.* 1 576 083 [1925]).

Gallium soll als Füllungsmaterial für Thermometer u. s. w. Verwendung finden. Es eignet sich seines niedrigen Schmelzpunktes und hohen Siedepunktes wegen — der mit etwa 1700° und sogar 2000° angegeben wird — besonders für diesen Zweck (P. D. FOOTE, *Mining and Metallurgy* **1920**, Nr. 157; S. BOYER, *Ind. engin. Chem.* **17**, 1252 [1925]).

Quantitative Analyse s. L. MOSER und A. BRUKL, *Monatsh. Chem.* **50**, 181 [1928]; **51**, 325 [1929].

Literatur: H. GROSSMANN in GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. FRIEDHEIM (†) und F. PETERS, Bd. IV, Abt. 1, S. 207. *G. Cohn.*

Gallocyanin (*Geigy*), DH (*Durand*), Teig 10% (*I. G.*), Pulver, Chlorhydrat (*Sandoz*), DH, SR in Teig und in Pulver (*Ciba*) wurde 1881 von H. KÖCHLIN durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure dargestellt. *D. R. P.* 19580 (*Friedländer* **1**, 269). Es ist der älteste Vertreter einer Reihe auf Chrombeize ziehender Oxazinfarbstoffe, die sich besonders im Kattundruck wegen ihrer Lebhaftigkeit sowie ihrer Licht-, Seifen- und Säureechtheit, aber auch zum Färben und Drucken von Wolle gut eingeführt haben. Der Chromlack ist violett und dient gern als Untergrund oder Aufsatz mit Blauholz zur Erzielung lebhafter Blautöne. Im Kattundruck verwendet man gern die Bisulfitverbindung, die Marken BS (*Durand* und *Ciba*) sowie D in Teig (*I. G.*). Auf Seide zieht man den lebhafteren Tonerdelack vor. Gallocyanin ist mit Chlorat weiß ätzbar und eignet sich andererseits als Ätzfarbe auf mit Hydrosulfit ätzbaren Böden.



Die Marke MS Pulver (*Durand*) ist eine Gallocyaninsulfosäure und wurde 1894 von J. BIERER durch Einwirkung von Dialkylaminoazobenzoldisulfosäure auf Abkömmlinge der Gallussäure dargestellt. *D. R. P.* 80434 (*Friedländer* **4**, 489). Nach dem *D. R. P.* 118393 wird Leukogallocyanin sulfuriert und nachher oxydiert (*Friedländer* **6**, 495). Der in Wasser lösliche Farbstoff färbt gechromte Wolle blau. *Ristenpart.*

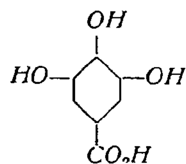
Gallo-Farbstoffe (*I. G.*) sind beizenziehende Oxazine für den Kattundruck.

Galloblau GAT *konz.* Pulver; Galloechtgrau B, Galloechtschwarz, Gallograu GP, Galloheliotrop BD Pulver, Gallomarineblau und Gallophenin D, SBD; Gallovioletts DF, DFM 27964; Galloviridin G. Die Gallofarbstoffe haben sich wegen ihrer leichten Lackbildung und der Licht- und Seifenechtheit ihrer Chromlacke im Baumwolldruck gut eingeführt. *Ristenpart.*

Gallophysin (FAHLBERG, LIST & Co. A. G., Magdeburg), 0,5 *g* Atophannatriumlösung und 1 cm^3 Hypophysenhinterlappenextrakt in getrennten Ampullen. Verwendung als Gallensteinmittel. *Dohrn.*

Gallusextrakt (*Geigy*) ist ein wässeriger Auszug der Galläpfel. Er wird im Vakuum auf 32° *Bé* eingedampft und mit 1—4 *g* Blankit pro 1 *l* entfärbt. Er dient zur Herstellung der Tannine (s. d.), in der Baumwollfärberei und -druckerei sowie in der Gerberei von Feinleder. *Ristenpart.*

Gallussäure, 3,4,5-Trioxy-benzoesäure, Pyrogallol-carbonsäure-(5), 1786 von SCHEELE entdeckt, krystallisiert monoklin-prismatisch aus Wasser mit 1 *Mol.* Krystallwasser. Sie verliert dieses bei 100° und schmilzt dann bei 239—240°. D^4 1,694. Löslich in 3 Tl. siedendem Wasser, in etwa 85 Tl. bei 20°, in 132 Tl. bei 12,5°. Es lösen bei 15° je 100 Tl. Äther 2,50 Tl., 90%iger Alkohol 18,9 Tl., Aceton 29,4 Tl., Essigester 8,4 Tl.; unlöslich in Chloroform und Benzol. Gallussäure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser oder Glycerin auf etwa 200° und mit Anilin auf 115° in Pyrogallol und Kohlendioxyd. Sie reduziert FEHLINGsche Lösung und die Lösungen der Edelmetalle (Darstellung von Hydrosolen derselben, s. L. GRABOWSKI, *B.* **36**, 1218 [1903]). Oxydiert man eine schwach alkalische Lösung von Gallussäure mit Luft, so erhält man Galloflavin (*BASF*, *D. R. P.* 37934; R. BOHN und C. GRAEBE, *B.* **20**, 2328 [1887]; J. HERZIG und R. SCHERNE, *Monatsh.*



Chem. **25**, 604 [1904]; J. Herzig, ebenda **31**, 799 [1910]; *A.* **421**, 247 [1920]). Zahlreiche andere Oxydationsmittel führen Gallussäure in Ellagsäure über, so Permanganat, Jod und besonders Persulfat unter geeigneten Bedingungen (A. G. Perkin und M. Nierenstein, *Journ. chem. Soc. London* **87**, 1415 [1905]). Als weitere Oxydationsprodukte kann man Flavellagsäure, Purpurogallincarbonsäure u. s. w. beobachten. Erhitzen von Gallussäure mit *konz.* Schwefelsäure erzeugt Rufigallussäure (1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon). Mit Benzoesäure kondensiert sich Gallussäure bei Gegenwart von *konz.* Schwefelsäure zu Anthragallol (1,2,3-Trioxy-anthrachinon). Charakteristisch für Gallussäure und wichtig für ihre Verwendung ist ihr Verhalten zu Eisensalzen. Wenig Ferrichlorid gibt mit der Lösung der Säure einen blauschwarzen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit grüner Farbe löst. Oxydfreie Ferrosalzlösung gibt keine Färbung; an der Luft färbt sich aber die Flüssigkeit blau, um schließlich einen blauschwarzen Niederschlag abzusetzen. Mit Jodjodkaliumlösung gibt Gallussäure eine rotviolette Färbung. Kaliumcyanid färbt die wässerige Lösung rubinrot (Unterschied von Pyrogallol und Tannin). Diese Färbung verschwindet beim Stehen, kehrt aber beim Schütteln mit Luft zurück (empfindlichste Reaktion auf Gallussäure) (S. Young, *Chem. News.* **48**, 31 [1883]; G. Griggi, *Chem. Ztrlbl.* **1899**, I, 454). Auch Kaliumplumbit gibt bei Luftzutritt eine rote Färbung (Unterschied von Tannin) (M. Spica, *Gazz. Chim. Ital.* **31**, II, 206 [1901]). Gallussäure wird in verdünnter Lösung zum Unterschied von Gerbstoffen von Leimlösung nicht gefällt, wohl aber bei Gegenwart von Kochsalz oder Gummi arabicum.

Vorkommen und Bildung. Gallussäure ist im Pflanzenreiche in geringer Menge weit verbreitet, selten als direktes Stoffwechselprodukt in freiem Zustande, häufiger als Produkt der Zersetzung komplizierter Gerbstoffe infolge fermentativer Prozesse, in den weitaus meisten Fällen aber in gebundener Form — und dann oft reichlich — als Bestandteil von Gerbstoffen und sonstigen Pflanzenprodukten. So kommt es, daß man Gallussäure aus Blättern, Rhizomen, Holzteilen, Rinden und Früchten zahlreicher gerbstoffhaltiger Pflanzen mit hydrolytisch wirkenden Mitteln, wie kochendem Wasser, verdünnten Mineralsäuren u. s. w., gewinnen kann. Am reichlichsten entsteht die Säure aus den Galläpfeln, deren wichtigster Bestandteil das Tannin ist. Letzteres stellt bekanntlich nach den Untersuchungen von E. Fischer und K. Freudenberg (*B.* **45**, 915 [1912]; **47**, 2485 [1914]) eine Pentadigalloylglucose, $C_6H_7O_6[C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO]_5$, dar, also eine Glucose, deren 5 Hydroxylgruppen mit Digallussäure verestert sind. Die wichtigsten Gallensorten, aus denen Tannin gewonnen wird, sind die chinesischen (zackige Gallen und runde sog. Plumshapeds) und die türkischen Gallen (Aleppogallen), erstere von einer Sumachart, rhus semialata, letztere von einer Eiche, quercus infectoria, stammend.

Aus Tannin entsteht Gallussäure durch das Wachstum von Schimmelpilzen, z. B. penicillium glaucum und aspergillus niger (Ph. van Tieghem, *Compt. rend. Acad. Sciences* **65**, 1091 [1867]), schneller und quantitativ mit Reinkulturen von aspergillus gallomyces (A. Calmette, *D. R. P.* 129 164) sowie weiter durch das Enzym „Tannase“ (A. Fernbach, *Compt. rend. Acad. Sciences* **131**, 1214 [1900]; H. Pottevin, ebenda **131**, 1216 [1900]; **132**, 705 [1901]), durch Kochen mit 10%iger Salzsäure oder Schwefelsäure (A. Strecker, *A.* **81**, 249 [1852]; **90**, 331 [1854]; E. Fischer und K. Freudenberg, *B.* **45**, 915 [1912]) oder mit Natronlauge (P. Sisley *Bull. Soc. chim. France* [4] **5**, 728 [1908]). Bei letzterem Verfahren werden aber nur Ausbeuten von höchstens 60% der Theorie erzielt.

Reines türkisches Tannin liefert bei der Hydrolyse 87,5% Gallussäure neben 3,6% Ellagsäure und 19,7% Glucose (E. Fischer und K. Freudenberg, *B.* **47**, 2485 [1914]), während chinesisches Tannin 98,6% Gallussäure und 11,4% Glucose gibt (E. Fischer und K Freudenberg, *B.* **45**, 923 [1912]; E. Fischer und M. Bergmann, *B.* **51**, 1772 [1918]). Vgl. Freudenberg, Gerbstoffe, S. 91, 98.

Darstellung. Das technische Verfahren zur Fabrikation von Gallussäure beruht auf der Beobachtung, daß man nahezu quantitative Ausbeuten aus Tannin erhält, wenn man dessen Carboxyl- und Hydroxylgruppen an eine Base (Alkalien, Ätzalkalien, Magnesiumoxyd) bindet und diese basischen Salze mit Wasser im Autoklaven auf 3—5 *Atü.* erhitzt. Der oxydierende Einfluß der Luft auf die Salze ist so gering, daß man für Ausschluß von Luft nicht Sorge zu tragen braucht. Ein Überschuß an Base schadet nichts, ist vielmehr von Vorteil, weil er die Koagulation von Schleim- und Eiweißstoffen begünstigt und so die nach dem Erhitzen und Ansäuern erfolgende Filtration erleichtert (NITRITFABRIK-AKT.-GES., Köpenick bei Berlin, *D. R. P.* 319 081 [1916]; *Holl. P.* 6860 [1917]). Natürlich wird im Großbetriebe Kalk als billigste Base verwendet. Man geht ferner nicht von reinem Tannin aus, das viel zu teuer wäre, sondern von rohen Galläpfelauszügen.

Man kocht z. B. 100 *kg* chinesische Rundgallen mit einer genügenden Menge Wasser aus, so daß man eine Lauge von 10° *Bé* gewinnt, die etwa 14,5% Gerbsäure enthält. Sie wird mit 60 *kg* Kalk, den man vorher mit Wasser gelöscht und zu einem dicken Brei angerührt hat, versetzt, wobei sich ein grauer voluminöser Niederschlag des Tannin-Kalk-Salzes bildet. Man erhitzt die Mischung im Autoklaven 3h bei 3 *Atü.* Dann gibt man zu der hellbraunen Masse so lange *konz.* Salzsäure, daß Kongopapier stark gebläut wird, verdünnt etwas, kocht bis zur Lösung, erhitzt noch einige Zeit unter Zusatz von Tierkohle und filtriert heiß. Die Kohle wird in etwas frischem Wasser ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten scheidet sich die Gallussäure beim Abkühlen in verfilzten Nadeln ab. Die Ausbeute aus guten Gallen beträgt 66–70%. Aus den Filtraten kann man ev. durch Eindampfen im Vakuum eine weitere Menge und schließlich aus den letzten Laugen durch Ausäthern noch etwas Gallussäure gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 90% der Theorie erreicht.

Geht man von Sumachblättern aus, so verwendet man auf 100 *kg* 30 *kg* Kalk und erhitzt, indem man, wie angegeben, arbeitet, 4h bei 4–5 *Atü.* Reines Tannin gibt 90,6% der theoretisch möglichen Ausbeute.

Das beschriebene Verfahren ist zweifellos das beste zur Gewinnung der Säure. In älteren Betrieben wird noch hie und da ein Verfahren angewendet, das auf der Spaltung des Tannins durch gewisse Pilze beruht, die sich wahrscheinlich auf den Gallen schon vorfinden. Man kann nämlich auch die Spaltung ohne Zusatz von Hefe vornehmen; sie gelingt aber nicht mehr, wenn die Gallen vorher auf 50° erhitzt waren.

Man befeuchtet 100 *kg* grob zerquetschte Gallen mit einer Aufschlämmung von 1 *kg* gewöhnlicher Bäckerhefe (WITTSTEIN, *Jahrber. Chem.* **1853**, 435) in 10 *l* Wasser und läßt den Brei bei einer 38° nicht überschreitenden Temperatur gären. Diese Temperatur wird durch vorsichtigen Zusatz von destilliertem Wasser und Umschaufeln sowie Zuführung von vorgewärmter Luft annähernd konstant gehalten. Sobald die Analysen zeigen, daß der Gehalt an Gallussäure nicht mehr zunimmt, was nach etwa 14—17 Tagen der Fall ist, extrahiert man die Masse systematisch mit einem Gemisch von 80% Äther und 20% Alkohol. Dann destilliert man das Lösungsmittel ab, verjagt die letzten Reste des Alkohols durch Aufkochen mit Wasser und sammelt nach dem Erkalten die ausgeschiedene Rohgallussäure. Ihre Reinigung ist einfach, wenn man Plumshapeds für die Gärung benutzt hat und den Staub, der beim Schroten der Gallen anfällt, nicht mit verarbeitet. Die 10% *Bé* starke Lösung wird mit etwas Eiweiß erwärmt, das beim Koagulieren Harzbestandteile umhüllt und an die Oberfläche trägt, wo sie abgeschöpft werden. Dann folgt Entfärbung der Lösung mit Zinkstaub und schwefliger Säure, Ausfällen des gelösten Zinks mit Kaliumferrocyanid und schließlich noch längeres Kochen mit geeigneter Tierkohle. Ist die wässerige Lösung durch Eisen gefärbt, so läßt sich farblose Gallussäure durch Zusatz von wenig Oxalsäure daraus gewinnen. Eine einmal umkrystallisierte Gallussäure ist fast weiß, doppelt krystallisierte chemisch rein.

In den Tanninfabriken bemüht man sich, möglichst viel Gerbstoff als verkaufsfähige Ware zu gewinnen, und verarbeitet nur die letzten Laugen auf Gallussäure. Ein Verfahren von A. HEINEMANN (*D. R. P.* 126 042 [1900]), aus Endlauge die gelöste Gallussäure als Bleisalz abzuscheiden und dieses dann mit Schwefelsäure zu zerlegen, hat keinen praktischen Wert.

Verwendung. Gallussäure dient in erheblichen Mengen zur Fabrikation von Pyrogallol, weiter zur Darstellung der Farbstoffe Gallein und Coerulein und besonders von Gallocyanin, aus dem man weiterhin eine ganze Anzahl weniger wichtiger Derivate (s. Oxazinfarbstoffe) gewinnt, ferner von Chromheliotrop, Galloflavin, Anthracenbraun u. s. w. Verwendung zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser s. *M. L. B., D. R. P.* 162 625. Ein weiteres Anwendungsgebiet von großer Bedeutung ist das zur Fabrikation von Eisengallustinten. Die Tintensalze der Gallussäure sind in letzter Zeit Gegenstand ausführlichster Untersuchungen

gewesen (F. ZETZSCHE, *A.* **435**, 233 [1924]; derselbe und A. LOOSLI, *A.* **445**, 283 [1925]). Über Kondensationsprodukte aus Gallussäure und Ligninsulfosäure, die mit Ferrosulfat eine blaue, als Tinte verwendbare Lösung geben, s. CH. DORÉE und L. HALL, *Journ. Soc. chem. Ind.* **44**, I, 270 [1925]. In der Photographie braucht man Gallussäure, um ein mit Ferrisalz erzeugtes Lichtbild sichtbar zu machen (Galluseisenverfahren) (s. photographische Papiere). In der Heilkunde verwendet man das basische Wismutsalz $Bi\,C_7H_7O_7$ als Antisepticum und Antidiarrhoicum (Dermatol, s. Bd. **III**, 562 sowie über Konstitution P. THIBAULT, *Bull. Soc. chim. France* [3] **29**, 534 [1903]; über Darstellung CAUSSE, *Bull. Soc. chim. France* [3] **9**, 704 [1893]; THIBAULT, *Ann. chim.* [7] **25**, 274 [1902]; A. SCHAMELHOUT, Journ. Pharm. de Belgique 8, 371; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 790) sowie Wismutoxyjodidgallat, $Bi\,C_7H_6O_6J$, als Jodoformersatz (Airol; s. Bd. **I**, 182 sowie zur Zusammensetzung P. THIBAULT, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 954). Quecksilbersalze des basisch gallussauren Wismuts, die sowohl das Quecksilber wie das Wismut maskiert enthalten, gewinnen *M. L. B.* (*D. R. P.* 414 191 [1922]; *A. P.* 1 515 495 [1923]; *Ö. P.* 97145 [1923]; *Schw. P.* 101 278 und *Zus. P.* [1923]), komplexe organische Verbindungen aus Gallussäure und Antimonylbrenzcatechin die *I. G.* (*D. R. P.* 456 858 [1926]). Galloformin ist gallussaures Hexamethylentetramin. Salze von Verbindungen aus Gallussäure und Milchsäure stellt E. KOLSHORN ziemlich überflüssigerweise her (*D. R. P.* 343 150 [1919]; *E. P.* 146 234 [1920]; *F. P.* 519 128 [1920]; *Holl. P.* 7929 [1920]). Sonstige Verwendungsmöglichkeiten: Pflanzenschutzmittel und Saatgutbeize, Gallussäure enthaltend: A. W. BEER, *F. P.* 580 438 [1923]; Schwellen geäscherter Häute mit Gallussäurelösung, sehr wirksam: G. D. MCLAUGHLIN und R. E. PORTER, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 557 [1920]; Brünieren von Eisen zwecks Rostschutzes mit einer Lösung von 2 Tl. Eisenchlorid, 2 Tl. Antimontrichlorid und 1 Tl. Gallussäure in 4—5 Tl. Wasser. Nachweis von Methylalkohol nach Überführung in Formaldehyd mit Gallussäure s. B. PFYL, G. REIF und A. HAMMER, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **42**, 218 [1921].

Analytisches. Prüfung auf Reinheit nach *D. A B.* 6: Die heiß bereitete Lösung 1:20 muß farblos oder darf höchstens schwach gelb sein. Die kaltgesättigte Lösung darf durch Eiweiß oder weißen Leim nicht gefällt werden (Gerbsäure) und nach Zusatz von Salzsäure durch Bariumnitrat nicht getrübt werden (Schwefelsäure). 0,2 *g* dürfen bei 100° höchstens 0,02 *g* an Gewicht einbüßen. Beim Verbrennen darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben. Quantitative Bestimmung auf jodometrischem Wege: C. BÖTTINGER, *Chem.-Ztg.* **20**, 984 [1896]; BOUDET, *Bull. Soc. chim. France* **35**, 762 [1906]; W. M. GARDNER und H. H. HODGSON, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 1825 [1909]. Bestimmung in Eisengallustinten: R. KEMPF, *Mitt. Materialprüf. Amt* Großlichterfelde **31**, 451; **33**, 241; **34**, 380; *Chem. Ztrlbl.* **1914**, I, 1531; **1916**, I, 1279; **1917**, II, 331; F. W. HINRICHSEN, Die Untersuchung von Eisengallustinten, Stuttgart 1909. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Gallussäure: C. A. MITCHELL, Analyst **48**, 2 [1923]; W. N. NICHOLSON und D. RHIND, Analyst **49**, 505 [1924].

Von Derivaten der Gallussäure sind von technischer Wichtigkeit der Methylester und Äthylester, das Amid und Anilid.

Gallussäuremethylester, $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystallisiert wasserfrei aus Methylalkohol, aus Wasser je nach den Bedingungen in Nadeln ohne oder mit Krystallwasser. Dieses entweicht etwas über 100°. *Schmelzp.* 198—199°. Leicht löslich in Alkohol. 1 *l* Wasser von 23° löst 10,68 *g*. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Oxydation mit Luft in Ammoniak- oder Sodalösung liefert Ellagsäure. Die Darstellung gelingt gut auf dem üblichen Wege durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (W. WILL, *B.* **21**, 2022 [1888]; A. M. HAMBURG, *Monatsh. Chem.* **19**, 594 [1898]). Nach dem Verfahren von KERN und SANDOZ (*D. R. P.* 45786) kocht man 40 *kg* krystallisierte Gallussäure mit 80 *kg* Methylalkohol und 4 *kg konz.* Schwefelsäure oder 40 *kg* Tannin mit 80 *kg* Methylalkohol und 12 *kg konz.* Schwefelsäure 8—10ʰ, läßt 12ʰ stehen, destilliert den Methylalkohol ab und mischt den Rückstand mit 50 *l* Wasser. Der Ester dient zur Herstellung von Gallocyaninfarbstoffen, wie Prune (*D. R. P.* 45786). Weitere Farbstoffe der Gallocyaninreihe s. *Durand*, *D. R. P.* 80434, 201 906. Verwendung zur Erzeugung

von Farbstoffen auf der Faser. *M. L. B.*, *D. R. P.* 162625. In der Augenheilkunde konnte sich der Ester (Gallicin) nicht einführen.

Gallussäureäthylester, $(HO)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln aus Chloroform, Prismen aus Wasser mit $2^1/_2$ H_2O, das bei 100° abgegeben wird. Monoklin-prismatisch. Schmilzt wasserfrei bei 158°, wasserhaltig bei etwa 90°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem sowie in Alkohol und Äther, sehr wenig in siedendem Chloroform. Gibt mit Ferrisalzen tiefblaue Färbung. Darstellung aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure (GRIMAUX, *Bull. Soc. chim. France* [2] **2**, 94 [1864]; A. BOGOJAWLEWSKI und J. NARBUTT, *B.* **38**, 3349, 3351 [1905]). Die Farbstoffe der Gallocyaninreihe aus dem Ester sind ohne besondere Wichtigkeit.

Der Triacetylgallussäureäthylester, $(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, durch Acetylierung des Esters oder Veresterung von Triacetylgallussäure (*Schmelzp.* 169–170°) gewonnen (*Bayer*, *D. R. P.* 279958 [1913]; vgl. H. SCHIFF, *A.* **163**, 215 [1872]), schmilzt bei 133° und hat sich unter dem Namen Etelen als Darmadstringens bei Dysenterie bewährt.

Gallussäureamid, Gallamid, $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallisiert aus Wasser mit $1^1/_2$ H_2O, wird bei 100° wasserfrei, schmilzt bei 243° und zersetzt sich einige Grade höher völlig. Schwerlöslich in kaltem Wasser. Die Darstellung gelingt durch Erhitzen von Tannin mit Ammoniak und Ammonbisulfit (A. KNOP und W. KNOP, *Journ. prakt. Chem.* [1] **56**, 329 [1852]; W. KNOP, *Jahrber. Chem.* **1854**, 431; vgl. H. SCHIFF, *B.* **15**, 2591 [1882]; H. SCHIFF und E. PONS, *B.* **18**, 487 [1885]). Zweckmäßig verfährt man nach FIERZ (Grundlegende Operationen der Farbenchemie. Berlin 1924) in Anlehnung an das KNOPsche Verfahren.

Man erhitzt 200 *g* Tannin mit 200 *g* Wasser, 400 *g* 20%igem Ammoniak und 100 *g* Natriumbisulfitlösung (25% SO_2) in Mineralwasserflaschen mit Kautschukverschluß 12h im Wasserbade auf 50°, indem man öfters schüttelt. Dann konzentriert man die Flüssigkeit im Vakuum auf etwa 400 cm^3 und säuert nach dem Erkalten sehr vorsichtig an, so daß Lackmuspapier gerade gerötet wird. Innerhalb 24h scheidet sich das Gallamid völlig aus. Die Mutterlauge versetzt man mit 100 *g* 30%iger Natronlauge, destilliert das Ammoniak im Vakuum ab, konzentriert auf 300 cm^3 und macht mit *konz.* Salzsäure kongosauer. Das in einigen Tagen abgeschiedene Natriumsalz der Gallussäure wird mit Salzsäure zerlegt. Man gewinnt je 60 *g* Gallamid und Gallussäure. Beim Arbeiten im großen geht man von einer Gerbstofflösung aus, die man im Vakuum auf 30° *Bé* eindampft. Die Umwandlung in Gallamid erfolgt in großen Betonkufen, die sowohl verminderten wie erhöhten Druck aushalten können. Die Krystallisation des Gallamids dauert dann 10–14 Tage, die des gallussauren Natriums noch länger. Die Gerbstofflösung muß, besonders im Sommer, rasch verarbeitet werden, da sie stark zum Schimmeln neigt.

Gallamid dient zur Darstellung von Gallocyaninfarbstoffen, wie Gallaminblau, Correin RR (Cölestinblau). Ähnliche Farbstoffe werden in dem *D. R. P.* 198508 von *Bayer* und in den *D. R. P.* 76937, 80434, 201906; *E. P.* 301329 [1928] von *Durand* beschrieben. Verwendung zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser: *M. L. B. D. R. P.* 162625.

Zur Analyse kocht man Gallamid mit Natronlauge, fängt das abgespaltene Ammoniak in Salzsäure auf und titriert zurück. Das Produkt soll etwa 92%ig sein.

Gallussäureanilid, Gallanilid, $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystallisiert mit 2 H_2O in Blättchen oder Nadeln aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 205°. Löslich in 500 Tl. Wasser bei 15°, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol. Gallanilid entsteht z. B. aus Gallamid durch Erhitzen mit Anilin im Schwefeldioxydstrom auf etwa 180° (R. GNEHM und A. W. E. GANSSER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **63**, 82 [1901]) und wird durch Erhitzen von Tannin mit Anilin auf 150–180° gewonnen (P. CAZENEUVE, *Bull. Soc. chim. France* [3] **9**, 847 [1893]). Es wird zur Fabrikation des Gallocyaninfarbstoffs Gallanilviolett gebraucht. *G. Cohn.*

Galvanische Elemente sind Vorrichtungen zur Verwandlung von chemischer Energie in elektrische.

Allgemeines. Alle Vorgänge, bei denen sich Ionenladungen ändern, können Strom liefern, wenn die beiden Stellen der Änderung räumlich getrennt, aber

leitend verbunden sind. In den galvanischen Elementen wird hauptsächlich die Bildung von Zinkionen aus metallischem Zink zur Stromlieferung verwertet. Wenn man z. B. ein Zinkblech in verdünnte Schwefelsäure taucht und es mit einem ebenfalls eintauchenden Platinblech verbindet, so durchläuft ein elektrischer Strom den Verbindungsdraht, u. zw. in der Weise, daß der negative Pol bei dem Zink liegt. Während vorher auf dem Zinkblech Wasserstoffbläschen erschienen, indem es von der Säure angegriffen wurde, entwickelt sich jetzt nach Stromschluß auf dem Platin stürmisch Wasserstoff, entsprechend der durch das Auflösen des Zinks gelieferten Strommenge (nach dem FARADAYschen Gesetz 1 Grammäquivalent für je 96500 *Amp.-Sek.* oder 26,8 *kWh*). Nebenher geht noch etwas Zink ohne Stromlieferung in Lösung, zumal wenn der Luftsauerstoff ungehindert herzutreten kann.

Die Spannung des aus Zink und Platin gebildeten Elementes sinkt sehr rasch, weil der elektrochemische Vorgang sich selber eine Hemmung schafft. Die Kette Zink / verdünnte Schwefelsäure / Platin „polarisiert" sich, indem sich das Platin mit Wasserstoff umkleidet. Deshalb muß man, wenn man dauernd einen stärkeren Strom dem galvanischen Element entnehmen will, am positiven Pol jene Hemmung durch einen Depolarisator möglichst vollständig beseitigen, z. B. durch ein starkes Oxydationsmittel den Wasserstoff verbrennen. Auf diese Weise gewannen GROVE und BUNSEN konstante galvanische Elemente mit einer Klemmenspannung von rund 2 *V*, indem sie das Platin oder eine Kohleplatte in einer porösen Tonzelle mit *konz.* Salpetersäure umgaben. Schon der in den Poren der Kohle adsorbierte Luftsauerstoff wirkt depolarisierend, aber wesentlich langsamer und erschöpft sich viel rascher.

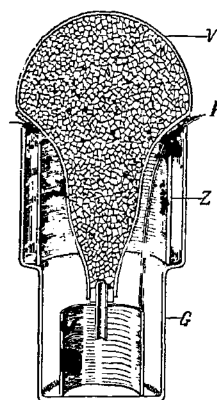


Abb. 252. MEIDINGER-Element.

Das DANIELL-Element benutzt einen elektrochemischen Vorgang, durch welchen die positive Elektrode nicht verändert wird, indem es dem Zink Kupfer gegenüberstellt, welches in Kupfersulfatlösung taucht. Für den Telegraphenbetrieb wurde dieses Element durch MEIDINGER brauchbar gemacht, indem er die Zinksulfatlösung und die Kupfersulfatlösung nur durch ihre verschiedene Schwere trennte (Abb. 252). Am Boden des Glasgefäßes *G* steht ein aus Blei gebogener Zylinder (der sich bei Stromschluß rasch verkupfert) in gesättigter Kupfersulfatlösung; darüber ist die Lösung von Zink- oder Magnesiumsulfat geschichtet, welche den sich auf einen Absatz des Glases stützenden Zinkzylinder *Z* umspült. Sobald die Kupferlösung unten verarmt, sinkt aus dem mit Kupfersulfatkrystallen gefüllten Ballon *V* gesättigte Lösung herab. Beim Gebrauch wird dem Element dauernd Strom entnommen (es wird mit Ruhestrom gearbeitet), so daß die nach oben diffundierenden Kupferionen im Potentialgefälle wieder abwärts zum Kupferpol geführt werden; dadurch wird verhütet, daß Kupfer zum Zink gelangt und es zerstört, indem sich hier ein „Lokalelement" ausbildet.

Kupferoxydelement. Im amerikanischen Eisenbahndienst werden vielfach galvanische Elemente von der Zusammensetzung

Zink / Natronlauge / Kupferoxyd

verwendet. Diese Elemente wurden zuerst von LALANDE gebaut; in Deutschland sind sie meist als Cupronelemente bekannt. Bei Stromschluß fällt die Klemmenspannung rasch auf 0,7 *V*. Bei der Entladung wird das Kupferoxyd reduziert; das Zink geht als Natriumzinkat in Lösung. Indem man die Platte nachher an einem warmen Orte der Luft aussetzt, läßt man den Luftsauerstoff das Kupfer wieder zu Kupferoxyd oxydieren. Der Verbrauch an Zink ist nur wenig größer, als den gelieferten Amperestunden entspricht, vorausgesetzt, daß man den Luftsauerstoff fernhält und durch Zusatz von Natriumthiosulfat zur Lauge verhütet, daß Kupfer in

Lösung geht und sich auf dem Zink abscheidet. Die Lauge muß jedesmal erneuert werden.

Chromsäureelemente. Das in physikalischen Kabinetten früher viel gebrauchte, von BUNSEN vorgeschlagene Chromsäureelement besteht aus Retortenkohle und amalgamiertem Zink. Zur Füllung dient eine Lösung von 200 *g* Natriumbichromat in 1 *l* Wasser, dem 150 cm^3 *konz.* Schwefelsäure zugesetzt werden. Es kann dauernd starke Ströme liefern, wenn man den Elektrolyten kreisen läßt, wie das z. B. BENKÖ (*D. R. P.* 426 186) tut.

Luftsauerstoffelemente. Wenn man nur einige Sekunden mit großen Ruhepausen Strom braucht, z. B. für Klingeln, so kann man einfach aus Zink und Kohle in Ammoniumchloridlösung Elemente bauen. FÉRY (*D. R. P.* 328 641) fand es zweckmäßig, nicht die beiden Elektroden nebeneinander zu stellen, sondern das Zink waagerecht auf den Boden des Glases zu legen und die Kohle senkrecht darüber zu hängen. Dann wird wenig mehr Zink verbraucht, als der abgegebenen Strommenge entspricht. Die durch das Auflösen des Zinks entstehende Chlorzinklösung sinkt nämlich wegen ihrer Schwere zu Boden. Eine stehende Zinkplatte wäre nun unten von Chlorzink-, darüber von Chlorammoniumlösung umgeben; es träte ein Lokalstrom auf, welcher den oberen Teil der Zinkplatte zerfressen würde. Stärkere Ströme kann man nach *D. R. P.* 334 890 von E. W. JUNGNER gewinnen, indem man das Element flach mit großer Elektrodenfläche gestaltet und die Kohle mit einer dünnen Schicht von Kupferoxyd bedeckt, welche als Überträger für den aus der Luft entnommenen Sauerstoff dient. Der Gedanke, die Poren der Kohle für den Eintritt des depolarisierenden Sauerstoffes freizuhalten, ist von der SOCIÉTÉ LE CARBONE (*D. R. P.* 388 237 u. s. w.) folgerichtig durchgeführt worden, indem sie z. B. eine Kohlenelektrode mit sehr poröser Holzkohle umpreßt und das Ganze mit einer Haut überzieht, welche kein Wasser hindurchläßt. Diese Elemente können dauernd Strom liefern.

LECLANCHÉ-Elemente. 1868 veröffentlichte GEORGE LECLANCHÉ die erste Beschreibung seines Braunsteinelementes, welches sich bei den Eisenbahngesellschaften und der Post rasch einführte. In seiner heutigen Gestalt besteht das LECLANCHÉ-Element aus einem Stab oder einer Platte aus gut leitender Kunstkohle, welche mit einem Gemisch von 3–4 Tl. Braunstein und 1 Tl. Graphit umpreßt ist. Das Zink ist gewöhnlich becherförmig und dient gleichzeitig als Gefäß. Die Ammoniumchloridlösung wird durch Mehlzusatz verkleistert, so daß dieses Trockenelement, welches zuerst 1887 von GASSNER (*D. R. P.* 45251) fabriziert wurde, in jeder Lage versandt werden kann. Neben den großen Elementen für Fernmeldewesen werden besonders die nur etwa 5–6 *cm* hohen Elemente für Taschenlampenbatterien und Anodenbatterien in riesigen Mengen hergestellt.

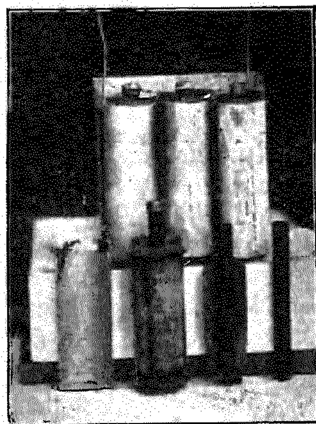


Abb. 253. Taschenlampenbatterie, zerlegt.

Abb. 253 zeigt eine dreiteilige Taschenlampenbatterie, geöffnet und zerlegt. Mit Hilfe einer von Hand bedienten oder automatisch arbeitenden Maschine ist um einen Kohlestab das Gemisch von Braunstein und Graphit gepreßt; es wird dann von Hand oder neuerdings auch in einer Maschine mit Gaze oder Papier umhüllt und mit einem Faden umschnürt. Die so hergestellte Puppe wird von dem Zinkbecher unten und oben durch Scheibchen, seitlich durch schmale Streifen aus Preßspahn oder Pappe getrennt. Die gedrückten Preise zwangen, den Einbau möglichst zu verbilligen. So wird auch das Einfüllen des Elektrolyten durch Vorrichtungen erleichtert, mit denen man eine größere Zahl von Bechern gleichzeitig mit der genau bemessenen Flüssigkeitsmenge beschickt. Nach dem Einsetzen der Puppen wird in einem Wasserbade „verkocht", wobei der Elektrolyt (Ammoniumchlorid, Zinkchlorid und Zusätze s. weiter u.) gerinnt. Auf die obere Pappscheibe kommt eine Lage Sägespäne und dann Vergußmasse. Zur Stromableitung ist auf den paraffinierten Kopf

jedes Kohlestäbchens eine Messingkappe gepreßt; durch angelötete Drähtchen wird die Kohle des ersten Elementes mit dem Zink des zweiten und die Kohle des zweiten mit dem Zink des dritten verbunden. Vom ersten Zink führt ein langer, vom letzten Kohlestab ein kürzerer Messingstreifen durch die Vergußmasse nach oben. In der Lampe berührt der lange Streifen den Sockel der Glühbirne, der kurze die Kontaktvorrichtung. Bei den Anodenbatterien sind ebenfalls alle Elemente hintereinandergeschaltet; von bestimmten Elementen ragen angelötete Steckhülsen nach oben, an denen man die gewünschte Spannung abnimmt. Für jedes Element hat die Batterie anfangs 1,5 *V* Spannung; sobald sie auf 1 *V* gesunken ist, kann die Entladung als beendet gelten. Über Neuerungen auf diesem Gebiete s. unter Literatur.

Bei der Entladung gehen am Zinkpol Zinkionen in Lösung, am Kohlepol werden NH_4-Ionen entladen, welche in Ammoniak und Wasserstoff zerfallen. Das Ammoniak bildet mit Zinkchlorid $Zn(NH_3)_2Cl_2$, welches sich in Krystallen auf der Umhüllung der positiven Elektrode abscheidet. In dem Maße, wie das Zink in den Elektrolyten übergeht, beteiligen sich auch die Zinkionen an der Stromüberführung und bilden an der positiven Elektrode schleimiges Zinkhydroxyd. Das Mangandioxyd des Braunsteins wird durch die Entladung zu Mn_3O_4 reduziert. Es arbeitet aber sehr unvollkommen, so daß man auch bei erschöpften Elementen noch bedeutende Mengen von unverbrauchtem Braunstein findet. Wesentlich besser als der natürliche Braunstein wird der Kunstbraunstein ausgenutzt; er hat aber den Nachteil, daß er die Lagerfähigkeit der Elemente ungünstig beeinflußt. Besser verhalten sich in dieser Hinsicht nach *D. R. P.* 360660 die Pertrix-Elemente, bei welchen als Elektrolyt nicht Ammoniumchlorid, sondern Magnesiumchlorid (mit Zusatz von Manganchlorür nach *D. R. P.* 413934) verwendet wird. Anscheinend schützt hier eine Hydroxydhaut das Zink vor der Auflösung in der Ruhe. Auch bei Ammoniumchloridelementen setzt man oft der höheren Anfangsspannung zuliebe Kunstbraunstein in kleineren Mengen zu.

Beim Braunsteinelement sinkt die Spannung von einem Anfangswert 1,4—1,5 *V* (bei Kunstbraunstein höher) rasch auf etwa 1 *V* herab und bleibt dann bei mäßiger Stromentnahme zwischen 1 *V* und 0,9 *V* längere Zeit ziemlich konstant, vorausgesetzt, daß der Luftsauerstoff zum Kohlepol herantreten kann. Dieser Mitarbeit des Luftsauerstoffes sind die hohen Leistungen der Elemente zu verdanken, welche weit mehr Strom liefern, als der verbrauchten Braunsteinmenge entspricht. Sehr wesentlich ist für gute Leistung die Verwendung eines Zinks, welches gleichmäßig angegriffen wird; sobald durch kleine Löcher in der Zinkwand der Luftsauerstoff herzukann, wird das Zink rasch zerstört und die Batterie bald unbrauchbar.

Normalelemente. Bis vor etwa 50 Jahren benutzte man das DANIELL-Element als Spannungseinheit. Die rasche Entwicklung der Elektrotechnik machte ein Element notwendig, dessen Spannung völlig gleich bleibt und das sich aus reinen Stoffen immer gleich aufbauen läßt. Am besten eignet sich das WESTON-Element, welches aus Cadmiumamalgam (12,5% *Cd*), gesättigter Cadmiumsulfatlösung und Quecksilber aufgebaut ist. Das Quecksilber ist mit Mercurosulfat bedeckt. Durch festes Cadmiumsulfat wird die Lösung gesättigt gehalten. Um ein Vermischen zu verhindern, gibt man dem Element H-Form. Mit der Temperatur ändert sich die elektromotorische Kraft des WESTON-Elementes sehr wenig, u. zw. nach der Formel

$$E_t = 1{,}0183 - 3{,}8 \cdot 10^{-5}(t-20) - 0{,}65 \cdot 10^{-6}(t-20)^2\ V.$$

Man verwendet die Normalelemente nur für das Nullverfahren, bei welchem mit Hilfe eines „Gefällsdrahtes" eine andere nicht genau bekannte Spannung, z. B. die eines Bleisammlers, mit der des Normalelementes verglichen wird, so daß diesem nur sehr kurze Zeit ein äußerst schwacher Strom bis zum Ausgleich entzogen wird. Für die eigentlichen Spannungsmessungen gebraucht man dann den Bleisammler, der nach Bedarf wieder mit dem Normalelement verglichen wird.

Brennstoffelemente. Der Gedanke, die Verbrennungswärme der Kohle nicht erst auf dem Umwege über Dampfkessel, Dampfmaschine und Dynamo mit einem Verluste von mehr als 85%, sondern unmittelbar durch elektrochemische Umsetzung zur Stromlieferung zu verwerten, lag nahe. Z. B. würde die Umsetzung des

Kohlenstoffes zu Kohlendioxyd ein galvanisches Element von ungefähr 1 *V* Spannung liefern können, welches theoretisch für 1 *kg* Kohle 9 *kWh* leisten könnte. Leider scheint aber der Kohlenstoff selber sich nicht elektromotorisch betätigen zu können, da er keine Ionen bildet.

Die Vorgänge in dem vor 30 Jahren sehr angepriesenen Brennstoffelement von JACQUES, welches aus einem großen eisernen Tiegel mit geschmolzenem Ätznatron bestand, in das ein Kohlestab eintauchte, sind von HABER und GRUNER (*Ztschr. Elektrochem.* **10**, 697 [1904]) dahin aufgeklärt worden, daß der mit einer Oxydhaut bekleidete Eisentiegel als Sauerstoffelektrode wirkt, während die Kohle mit der Schmelze Wasserstoff entwickelt; sie stellten ferner fest, daß für das Arbeiten dieser Sauerstoff-Wasserstoff-Kette die Gegenwart von Manganat in der Schmelze wesentlich ist. Aus porösen mit Schwefelsäure getränkten Platten, welche auf der einen Seite von Wasserstoff oder Generatorgas, auf der anderen von Sauerstoff oder Luft bespült wurden, bauten MOND und LANGER (*Ztschr. Elektrochem.* **4**, 131 [1898]) ihre Gasbatterie. In den Poren der Platten ging die chemische Umsetzung zu Wasser vor sich, welche durch einen Überzug von Platinschwarz beschleunigt wurde; als Stromableitung dienen Platinbleche. Ein solches Gaselement von 700 cm^2 wirksamer Oberfläche lieferte 2–2,5 *Amp.* bei 0,7 *V* Klemmenspannung, wobei die Energie des vom Platinschwarz aufgenommenen Wasserstoffes zur Hälfte ausgenutzt wurde. Abgesehen von seinem hohen Preise hatte das Element noch den Fehler, daß es unregelmäßig arbeitete.

Außer Platinschwarz wurden von anderen Erfindern als Überträger die Sulfate von Cer, Vanadin und Thallium versucht. Weil in der Wärme die Umsetzung rascher verläuft, wurde z. B. von NERNST (*D. R. P.* 264 026 und 259 241) heiße *konz.* Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet: Indem er gleichzeitig zwei Salze, die sich leicht reduzieren und oxydieren lassen, einführte, z. B. Thallium- und Titansulfat, erhielt er mit Wassergas und Luft bei 40–60° 1 *V* Klemmenspannung. In einer anderen Anordnung bekämpfte er einen Hauptfehler des Brennstoffelementes, die leichte Polarisierbarkeit der Sauerstoffelektrode, dadurch, daß er dem Luftsauerstoff freies Chlor beimischte. Als Elektrolyt diente hier wässerige Salzsäure, als negative Elektrode platiniertes Platin, das von Wasserstoff umspült wurde, als positive Elektrode Graphit, der mit chlorhaltiger Salzsäure umgeben war. Durch die Entladung bildete sich Salzsäure, welche abgepumpt werden und, mit Luft erhitzt, wieder Chlor geben sollte. Die SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE (*D. R. P.* 284 821) wollten ähnlich als Anodenflüssigkeit eine Lösung von Jod- oder Bromwasserstoff in 40–60%iger Schwefelsäure verwenden und als reduzierendes Gas schweflige Säure einleiten, welche bei Stromentnahme zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die Schwefelsäure konnte dann etwa durch Kochen mit Kohlepulver wieder in schweflige Säure zurückverwandelt werden.

K. A. HOFMANN (*D. R. P.* 310 782) verwendete Kohlenoxyd als Brennstoff und Kupfer in Natronlauge als Sauerstoffüberträger. Das Kohlenoxyd wird durch eine Düse unter die waagerechte Elektrode geleitet, welche aus mehreren Lagen von Drahtnetz besteht, deren Zwischenräume mit lockerem Kupfer ausgefüllt sind. Das Kupfer bedeckt sich allmählich mit Oxydulhydrat. Bei 20° zeigt das Element bis zu 1 *V* Spannung.

Am eingehendsten haben sich E. BAUR und W. D. TREADWELL mit dem Brennstoffelement beschäftigt. Weil bei hoher Temperatur die Depolarisation sehr viel wirksamer ist, benutzten sie als Elektrolyten geschmolzene Salze. Bei einer neueren Ausführung (*D. R. P.* 341 121) tauchen in einen mit geschmolzener Soda beschickten Tiegel als Elektroden zwei Eisenrohre, welche mit porösen Steinen aus gebrannter Magnesia umgeben sind. Durch das eine Rohr wird Luft, durch das andere Brenngas, z. B. Generatorgas, eingeblasen, u. zw. mit solchem Überdruck, daß nur wenig Schmelze durch die Magnesia einsickert. Um die Elektrodenfläche zu vergrößern, wird das Eisenrohr innerhalb der Magnesiahülle mit Eisendrahtnetz und Eisenfeilicht umgeben. Das Rohr, aus welchem die Luft austritt, überzieht sich mit Eisenoxyd, das Brenngasrohr mit Eisenoxydul. Für den Betrieb dieses Elementes ist wesentlich, daß die Elektroden ausgiebig von Gas umspült werden, was verhindert würde, wenn die Schmelze die Poren ausfüllte. Bei einer weiter vervollkommneten Apparatur befinden sich die porösen Magnesiasteine in einer eisernen Wanne, die bis zu einer bestimmten Höhe mit geschmolzener Soda beschickt ist; Höhlungen im Stein dienen als Elektrodenräume. Die eine Elektrode besteht aus Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd (Magnetit), die andere, welcher das Brenngas zugeleitet wird, aus Eisen und Koksbrocken. Von 35 cm^2 wirksamer Rohrfläche wurde bei 0,9 *V* fast 1 *Amp.* abgegeben; der innere Widerstand betrug nur etwa $^1/_2$ Ohm. Vom zugeleiteten Wasserstoff wurden etwa 50% verwertet, vom Kohlenoxyd nur 20%; der Luftsauerstoff wurde zu 10% ausgenutzt. In einem letzten Patent (*D. R. P.* 357 290) hat E. BAUR geschmolzenes Ätznatron als Elektrolyten und Wasserstoff als Brenngas verwendet; die Gaszuführungen erweitern sich unten zu Glocken, welche durch Roste aus Drahtbürsten abgeschlossen sind, damit die Gase den Elektrolyten in möglichst großer Fläche berühren. Das hindurchgetretene Gas steigt in einer zweiten Glocke auf, welche die erste umgibt, und heizt das frische Gas vor. Der Wasserstoff wird im Kreislauf geführt und dabei an einer gekühlten Stelle von dem Wasser befreit, das durch den stromliefernden Vorgang entstanden ist.

Eine zusammenfassende Schilderung des Werdeganges seiner Brennstoffkette schließt BAUR (*Ztschr. Elektrochem.* **27**, 199 [1921]) mit den entsagenden Worten: „Es liegt im Bereiche technischer Möglichkeit, haltbare und leistungsfähige Brennstoffketten zu bauen. Eine andere Frage ist, ob unsere Lösung wirtschaftlich brauchbar ist." Dieses vorsichtige Urteil gilt auch für alle anderen Lösungen des Problems.

Wirtschaftliches. Die Industrie der galvanischen Elemente hat einen größeren Umfang, als man im allgemeinen annimmt. In Deutschland allein werden jährlich etwa $^1/_2$ Milliarde kleiner Elemente für Anodenbatterien und Taschenlampenbatterien hergestellt; dazu kommen noch die großen

Trockenelemente für das Fernmeldewesen. Auch in anderen Ländern spielt die Fabrikation der galvanischen Elemente eine wirtschaftlich nicht unbedeutende Rolle. Am größten ist, wie auf anderen Gebieten, auch hier die Erzeugung und der Verbrauch in den Vereinigten Staaten.

Literatur: K. ARNDT, Technische Elektrochemie, Stuttgart 1929, S. 562–610; A. GÜNTHER-SCHULZE, Galvanische Elemente. Halle 1928. — E. LIEDEL, Neuerungen auf dem Gebiete der galvanischen Elemente und Trockenbatterien, mit zahlreicher Literatur. *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 305.

K. Arndt.

Galvanotechnik gliedert sich in die Galvanostegie und Galvanoplastik. Die erstere bezweckt, die Oberfläche eines Metalles oder eines fertig bereiteten metallenen Gegenstandes dadurch zu veredeln, daß man sie mit einem oder mehreren anderen Metallen auf elektrolytischem Wege überzieht, so daß sie sowohl im Aussehen als auch Verhalten der metallischen Auflage gleicht. Ein Haupterfordernis für eine gut gelungene Arbeit ist das feste Aufeinanderhaften des Werkstücks und seiner Auflage. Man spricht deshalb auch von einer Galvano- oder Elektroplattierung. Bei der Galvanoplastik handelt es sich um die Erzeugung von metallischen Nachbildungen auf elektrochemischem Wege in einer solchen Stärke und Beschaffenheit, daß sie sich nach Ablösung von der Unterlage gebrauchen lassen. Die letztere kann zudem metallischer oder nichtmetallischer Natur sein. Stellt die Unterlage, was meistens der Fall ist, einen geformten Gegenstand vor, so erhält man eine Abformung im Spiegelbild (Matrize), durch deren erneute Behandlung dann die Abbildung des ursprünglichen Gegenstandes erscheint. Man kann vom Gegenstand eine Matrize auch durch anderweitige Abbildungsverfahren aus nichtmetallischen Materialien herstellen, die sich nach entsprechender Behandlung zur Gewinnung galvanoplastischer Nachbildungen eignen. Aus einer Matrize lassen sich auf diese Weise zahlreiche Abformungen eines Gegenstandes erzielen. Abweichend von dieser Arbeitsweise — der eigentlichen Galvanoplastik — ist das der Überzugsgalvanoplastik. Bei dieser handelt es sich, ähnlich wie bei der Galvanostegie, um die oberflächliche Metallisierung irgend eines Gegenstandes, der aber zum Unterschied zur galvanostegischen Arbeit meist nicht aus einem Metall, sondern aus Gips, Holz u. s. w. besteht. Diese Materialien müssen demnach in einen Zustand versetzt werden, daß sie im elektrolytischen Bade Metalle auf sich niederzuschlagen vermögen. Eine festhaftende Verbindung der metallischen Auflage mit dem überzogenen nichtmetallischen Gegenstande wird hierdurch nicht herbeigeführt, ist auch nicht nötig und wäre vielfach sogar unerwünscht.

Galvanostegie.

Um Metalle mit anderen überziehen zu können, müssen sie völlig blank sein. Ihre Oberfläche darf weder eine Oxydschicht noch sonstige Verunreinigungen aufweisen. Besonders gefährlich sind solche fettiger Art. Dünne unsichtbare Fettschichten lagern stets auf, wenn die Metalle vorher poliert wurden.

Vorbereitung der Oberfläche. Die Entfernung der Oxyd- und Fettschichten ist absolut notwendig; denn Oxyde und Fette gehören zu den Nichtleitern der Elektrizität, sie bedeuten nicht nur schwer zu überwindende Widerstände, sondern verhindern auch das Haften zwischen Metall und Auflage. Bei der Anwesenheit hauchdünner, unsichtbarer, stellenweise unterbrochener Fettschichten gelingt es zwar manchmal, elektrolytische Metallausscheidungen zu erzielen; diese sind aber vielfach löcherig und nicht haltbar und lassen sich öfters schon durch geringe Reibung wegnehmen. Die unscheinbarsten nichtmetallischen Auflagen veranlassen mißfarbige oder unbrauchbare metallische Abscheidungen oder führen späterhin zu Durchfressungen. Auch ist zu berücksichtigen, daß tadellos gereinigte Metalle durch Liegen an der Luft oder unter Wasser eine unsichtbare Oxydation erleiden — anlaufen —, die eine einwandfreie Galvanoplattierung ausschließt. Die Gegenstände müssen deshalb erst kurz vor dem Einhängen in das Bad gereinigt werden. Jede Abweichung von dieser Regel kann die unangenehmsten Zwischenfälle zeitigen,

weil man in solchen Fällen gewöhnlich die Ursache des Übels zuerst im Bade sucht und sich zur Vornahme von Handlungen verleiten läßt, die das Gegenteil von dem bewirken, was man beabsichtigt. Von Fett- und Oxydschichten befreite Gegenstände darf man selbstverständlich nicht unmittelbar mit den Händen anfassen; selbst die reinsten Hände sind fettig; Fingergriffe auf gereinigten Metallgegenständen zeigen sich stets als Flecke bei der Elektroplattierung. Man befestigt deshalb im allgemeinen die Gegenstände an Drähten oder sonstigen geeigneten Aufhängevorrichtungen (Klammern u. dgl.). Ganz kleine Sachen, für welche das Aufhängen mit zu großen Zeitverlusten verknüpft wäre oder an und für sich untunlich erscheint, reinigt man unter Zuhilfenahme von Sieben oder in Apparaten mit mechanischem Antrieb (Trommeln, Glocken u. s. w.). Die Vorbehandlung der Waren bezweckt, diesen zunächst eine metallisch reine und weiterhin eine entweder glänzende oder matte Oberfläche zu verleihen. Diese Vorbehandlung kann eine mechanische oder eine chemische sein; vielfach laufen beide nebeneinander her.

Die mechanische Reinigung wird am einfachsten durch Kratzen ausgeübt. Es dient vornehmlich zur Entfernung gröberer Verunreinigungen und erheischt meistens eine Nachbehandlung auf chemischem Wege. Auch elektrolytische Niederschläge werden während der Arbeit fallweise mit Kratzbürsten behandelt, um sie gleichmäßiger, dichter und glänzender zu machen. Das Kratzen wird entweder mittels Handkratzbürsten oder maschinell angetriebener Zirkularkratzbürsten bewerkstelligt. Für Gegenstände mit starken Profilierungen, Hohlräumen u. dgl. benutzt man sog. Hohlkratzbürsten. Als Drahtmaterial wählt man für Eisen und Stahl stärkeren Stahldraht (0,2—0,4 *mm*), für weichere Metalle dünneren (0,05—0,15 *mm*). Messingdrahtbürsten wählt man für messingene und kupferne Objekte, Neusilberdraht für Versilberungen. Sowohl die Kratzbürsten als auch die zu behandelnden Objekte werden stets angefeuchtet gehalten. Zum Anfeuchten verwendet man verdünnte Essigsäure oder, besonders bei Bronze-, Kupfer- und Messinggegenständen, mit gutem Erfolg Weinsteinlösungen. Auszüge von Seifenwurzel oder Quillayarinde, also Saponinlösungen, nimmt man gerne beim Kratzen elektrolytischer Niederschläge. Auch Lösungen von sog. Bohröl sind hierfür geeignet. Für gutes Abspülen mit Wasser ist Sorge zu tragen.

Von vorzüglicher Wirkung zur Reinigung von Metallwaren, insonderheit der Entfernung der Gußhaut bei Gußeisen, ist das Sandstrahlgebläse. Dieses kann entweder in einem für sich abgeschlossenen Raum oder als Freistrahlgebläse zur Anwendung gelangen. Im letzteren Falle muß wegen der enormen Staubentwicklung der Arbeiter durch einen Schutzhelm vor den schädlichen Einwirkungen des Sandstaubs geschützt sein.

Neben dem Kratzen der Metalle spielt das Glätten der Oberflächen durch Schleifen und das zumeist folgende Polieren eine hervorragende Rolle. Besonders das letztere ist eine häufig notwendige Arbeit für Gegenstände, die Hochglanz zeigen sollen. Man kann die Kratz- und Polierarbeit einteilen in das Grobschleifen oder Feuern, in das Feinschleifen oder Vorpolieren und in das Glanzpolieren. Zum Grobschleifen dienen Scheiben aus Schmirgel verschiedener Körnung. Man schleift trocken oder mit Wasser. Die Feinschleifscheiben sind aus Holz, Holz mit Lederbezug, Filz, Kork, Stoff u. dgl. Als Schleifmittel dienen Schmirgel, Bimsstein, Sand u. dgl., mit Öl oder mit Stearin, Talg oder Fetten gemischt (sog. Schleifkompositionen). Als Polierscheiben dienen Holz mit Überzug von Wildleder und Tuch, ferner Filz sowie die sog. Schwabbelscheiben. Je nach dem Metall und seiner Vorbehandlung wird mit Hilfe von „Polierkompositionen" aus Fetten mit Polierrot, Tripel, Wiener Kalk u. s. w. gearbeitet. Die Polierarbeit wird entweder vor oder nach der Elektroplattierung ausgeführt. Bei Gegenständen, die nur einen dünnen Überzug erhalten sollen, geschieht sie meist vorher; bei solchen mit starken elektrolytischen Auflagen folgt die Polierarbeit nach. Das

Polieren wird meistens auf maschinellem Wege ausgeführt; doch können bei kleineren Objekten, besonders solchen aus Edelmetallen, auch durch die Handarbeit mittels des Polierstahls oder Blutsteins gute Ergebnisse erzielt werden. Kleine Massenwaren lassen sich in rotierenden geschlossenen Trommeln oder offenen Glocken mit Hilfe entfetteter Stahlkugeln oder Stahlstifte, in Sonderfällen auch mit Hilfe von Kugeln aus Glas, Quarz u. dgl. sowie unter Verwendung von Polierflüssigkeiten (Seifenwasser, Salzlösungen) mit Erfolg behandeln (sog. Kugelpolierverfahren).

Für Sonderzwecke wurde eine Reihe sonstiger Vorschläge gemacht. Beispielsweise schlug SPITALSKY (*D. R. P.* 225 873) vor, die Gegenstände zeitweilig zur Anode zu machen und durch allmähliche Ausschaltung des Widerstands die Stromstärke bis zu einem bestimmten Grade zu ändern, um dadurch die Oberfläche des Objekts glänzend zu erhalten. Erwähnt sei ferner das Verfahren von W. PFANHAUSER (*D. R. P.* 243 228), welcher die aus dem Bade in mattem Zustande kommenden Gegenstände, insonderheit Bleche, Bänder, Drähte, durch Glätt- oder Bürstvorrichtungen unter Einhaltung einer bestimmten Temperatur laufen läßt, bei welcher das Überzugsmetall, dessen Schmelzpunkt natürlich unter demjenigen des Grundmetalls liegen muß, weich wird und sich während des Glättungsprozesses in Vertiefungen eindrückt, wobei es auch den gewünschten Glanz annimmt. Das Verfahren eignet sich für Verzinnungen, Verbleiungen oder Antimonüberzüge, sowie für Legierungen dieser Metalle. Kurz sei noch erwähnt, daß es durch Zusätze verschiedenster Art, wie z. B. von Schwefelkohlenstoff, vornehmlich aber kolloidalen, zur Kathode wandernden Substanzen, zu den elektrolytischen Bädern gelingt, den Glanz der Niederschläge in manchen Fällen zu erhalten. Bei den einzelnen Galvanoplattierverfahren wird hierauf eingegangen werden.

Neben dem Polieren spielt das Mattieren der Metalle eine nicht zu unterschätzende Rolle. Außer verschiedenen Verfahren auf chemischem Wege, die später berücksichtigt werden sollen, kommt auch hier vor allem die Arbeit mit dem Sandstrahlgebläse in Betracht. Je grobkörniger der zur Verwendung gelangende Sand ist, desto rauher wird die Mattierung. Neben diesem Verfahren ist die Mattierung mittels eigenartig angefertigter Zirkularbürsten aus Stahl- oder Messingdraht zu berücksichtigen. In diesem Falle muß das Drahtmaterial der Bürste stets von größerer Härte als das zu behandelnde Metall sein.

Die chemische Vorbehandlung besteht einerseits in einem Wegbeizen der Unreinheiten von der Oberfläche oder einer Auflockerung derselben als Vorstufe der mechanischen Reinigung und andererseits in einem Befreien der Oberfläche von Fett. Den erstgenannten Reinigungsarbeiten auf chemischem Wege muß stets eine tadellose Entfettung der Gegenstände vorausgehen. Besonders bei dem nachher zu besprechenden Gelbbrennen werden nach dieser Richtung gern Fehler gemacht, da die Verwendung der Mischungen von *konz.* Schwefel- und Salpetersäure keinesfalls eine Entfettung überflüssig macht. Die Art der Entfettung richtet sich nach der Art der Metalle und ihrer Vorbehandlung. Als Entfettungsmittel kommen verseifend wirkende bzw. emulsionsbildende Substanzen oder Fettlösungsmittel in Betracht. Seit alters her werden heiße Lösungen von Ätznatron oder Soda und ferner Wiener Kalk mit Wasser zur Entfettung verwendet. Für Eisen, Stahl, Nickel, Kupfer, Messing, Argentan benutzt man eine 10%ige Ätznatronlösung, für Blei, Zinn, Zink, Britanniametall eine 3%ige Lösung von Soda. Die Einwirkung der letzteren muß genau beaufsichtigt werden, da sonst ein starker Angriff stattfindet.

Zur Erhöhung der Wirkung der Alkalihydroxyde und besonders zur Entfettung von Metallgegenständen mit vielgestaltiger Oberfläche verwendet *Merck* (*D. R. P.* 257 990) eine alkalische Lauge, der Wasserstoffsuperoxyd oder Körper, die solches bilden, wie z. B. Perborate, Percarbonate, Perphosphate, zugesetzt werden. Auch Natriumsuperoxyd (*D. R. P.* 261 984) wird empfohlen. Zu dem Zwecke werden 10 Tl. von diesem mit 30 Tl. Eis gelöst und mit 100 Tl. Wasser verdünnt. Die wasserstoffsuperoxydhaltigen Lösungen wirken sowohl chemisch als auch durch die starke Sauerstoffentwicklung mechanisch. Um eine vollständige Entfettung von Schmuckwaren und ähnlichen Gegenständen zu ermöglichen, bei denen Kanäle, enge Höhlungen u. dgl. in Betracht kommen, bringt DAUB (*D. R. P.* 253 952) die Gegenstände in einen erwärmten Behälter, der nachher evakuiert wird. Alsdann läßt man die Lauge in den Behälter einströmen. Nach der Entfettung wird erneut evakuiert, um die letzten Mengen Lauge aus den Hohlräumen zu entfernen.

Von sehr guter Wirkung zur Fettentfernung, besonders bei flachen Körpern oder solchen mit gleichmäßiger Oberfläche, ist der Wiener Kalk. Eine nur kurze Nachbehandlung mit Ätznatronlösungen erscheint manchmal angezeigt. Der Wiener

Kalk besteht aus gebranntem sandfreien Dolomit, also aus Calciummagnesiumoxyd. Da er ähnlich wie Ätzkalk Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft anzieht, ist er in gut verschließbaren Gefäßen aufzubewahren. Auch Mischungen aus gelöschtem Kalk und Soda, welche die Wirkung des Ätznatrons äußern, werden vielfach mit Vorteil zur Entfettung verwendet.

Einer besonderen Beliebtheit erfreut sich die Entfettung flacher Oberflächen auf elektrolytischem Wege. Als Elektrolyte dienen zumeist kalt arbeitende Lösungen von Alkalisalzen. Die Ware wird kathodisch geschaltet. Als Anode dienen Eisenbleche oder der eiserne Badbehälter selbst, seltener Kohle. Das Fett wird teils durch das kathodisch gebildete freie Alkali verseift, teils durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff abgestoßen. Stromdichte bis 10 *Amp./dm²*, Badspannung 6—10 *V.* Als besonders geeignete Badsalze erscheinen Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Cyankalium. Durch die elektrolytische Entfettung gelingt es nicht nur, die verseifbaren Fette zu entfernen, sondern auch unverseifbare, wie Paraffinöl u. dgl. Zur kontinuierlichen Entfernung der auf der Badoberfläche befindlichen fettigen Schichten, welche die Waren beim Herausnehmen aus dem Bade verunreinigen würden, sind von Barth (*D. R. P.* 195 973 und 201 667) sowie von Schulte (*D. R. P.* 201 668) Vorrichtungen angegeben worden. Durch Zugabe entsprechender Metallsalze zum elektrolytischen Entfettungsbade läßt sich die Ware zugleich vorverkupfern oder vorvermessingen (sog. Kuprodekapierung). Ringförmige Entfettungsbäder schlagen Riedel & Co. vor (*D. R. P.* 478 362).

Von den Fettlösungsmitteln stehen obenan Petroleumbenzin und Benzol. Leider sind beide außerordentlich feuergefährlich, verflüchtigen sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur und bilden leicht mit der atmosphärischen Luft explosible Gemische. Hierzu kommt, daß Dämpfe von Benzin und Benzol schwerer als Luft sind und daher bei mangelhafter Ventilation am Boden fortkriechen. Auf diese Weise sind Entzündungen von Benzindämpfen an sehr entfernten Feuerstellen beobachtet worden. Der Umgang mit Benzin oder Benzol erfordert deshalb große Vorsicht: gut ventilierte Räume mit indirekten Heizvorrichtungen und explosionssicherer elektrischer Beleuchtung. Zu bemerken ist auch, daß länger währendes unvorsichtiges Einatmen von Benzol- und Benzindämpfen gesundheitsschädlich wirkt. Sehr begrüßenswert ist es deshalb, daß Martini & Hüneke, Berlin (*D. R. P.* 235 548; *Chem.-Ztg. Repert.* **1911**, 408), eine Einrichtung zum Entfetten von Metallgegenständen ausgearbeitet haben, bei der die erwähnten Übelstände in Wegfall kommen.

Das Fettlösungsmittel befindet sich dabei in stetem Kreislauf; es wird unter Verwendung flammenerstickender Gase (Kohlensäureanhydrid, Stickstoff, gereinigter Rauchgase u. s. w.) in einem geschlossenen Entfettungsgefäß in Druckstrahlform auf die Gegenstände aufgespritzt. Das fettbeladene Lösungsmittel gelangt hierauf (immer im Kreislauf) in ein Destillationsgefäß, wird hierin vom Fett befreit und in den Betrieb zurückgeführt. Der ganze Vorgang vollzieht sich unter dem Ausschluß der atmosphärischen Luft und gestaltet dadurch das Arbeiten mit Benzin oder Benzol völlig gefahrlos; das Fettlösungsmittel wird stets wiedergewonnen, und die Metalle laufen nicht an.

In neuerer Zeit sucht man nichtfeuergefährlichen Fettlösungsmitteln an Stelle von Benzin und Benzol Eingang in die Galvanoplattierwerkstätten zu verschaffen. Von ihnen seien erwähnt der Tetrachlorkohlenstoff und besonders das derzeit in großem Ausmaße verwendete Trichloräthylen, kurz „Tri" genannt (vgl. Bd. I, 159). Vorrichtungen zur Entfettung damit s. *D. R. P.* 468 772 und 474 825 der Dr. A. Wacker, Ges. f. Elektrochem. Ind. m. b. H. Zur Vornahme der Entfettung im sog. Fließbetrieb dienen kontinuierlich arbeitende Entfettungsmaschinen.

Die entfetteten Gegenstände müssen zum Zwecke der Entfernung von Oxydschichten u. s. w. vielfach einer chemischen Nachbehandlung unterworfen werden. Die Löslichkeit mancher Oxydschichten in Ätznatronlaugen macht eine weitere Behandlung überflüssig; Entfettung und Reinigung vollziehen sich gleichzeitig.

Das Beizen geschieht, je nach dem Metall, mit Hilfe von Säuren oder Säuregemischen.

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Entfernung der Oxyd-, Hammerschlag-, Rostschichten von Gegenständen aus Gußeisen, Schmiedeeisen und Stahl, z. B. des Glühspans von Schmiedeeisen, der Gußhaut von Gußeisen u. dgl. Vornehmlich das Gußeisen vermag bei der Behandlung mit Säuren infolge einer gewissen Porosität Säureeinschlüsse zurückzuhalten, die nach vollendeter Galvanoplattierung Durchfressungen verursachen; zudem wird das Eisen durch Beizen mit verdünnten Säuren in physikalischer Hinsicht ungünstig beeinflußt (vgl. Bd. **IV**, 302). Für gußeiserne Gegenstände empfiehlt sich deshalb in erster Linie der Gebrauch des Sandstrahlgebläses. Als Säuren zur Entfernung von Oxydschichten benutzt man gewöhnlich 5–15%ige Salz- oder Schwefelsäure. FOCKE (*D. R. P.* 91147) empfahl die Verwendung von 2%iger Flußsäure während $1-2^h$ besonders zur Entfernung der Gußhaut. Zur Beseitigung des Hammerschlags wird eine abwechselnd anodische und kathodische Behandlung in erwärmter, verdünnter Schwefelsäure vorgeschlagen (El. Anzeiger **15**, 705 [1898]).

Vereinzelt sollte das elektrolytische Beizen zur Anwendung gebracht werden. Beispielsweise schlugen I. SZIRMAY und V. KÜFFEL (*D. R. P.* 251 989) vor, Eisen- und Stahlkörper von anhaftenden Oxydschichten zu befreien, indem die Gegenstände zunächst anodisch der Wirkung eines aus zwei oder mehreren anorganischen Säuren bestehenden Elektrolyten ausgesetzt werden, der das Ferroferrioxyd des Hammerschlags in Ferrioxyd überführt, worauf die kathodische Behandlung in einem alkalischen Bade folgt. Der Wasserstoff des zweiten Bades reduziert das Ferrioxyd; es erfolgt eine Abblätterung des reduzierten Eisens und Entstehung einer blanken Metallfläche. Gleichzeitig wird die etwa eingedrungene Säure des ersten Bades neutralisiert. Als saurer Elektrolyt dient eine Mischung aus 3 Tl. Schwefel- oder Salzsäure, 2 Tl. Salpetersäure und 95 Tl. Wasser. Als alkalisches Bad wird eine Lösung von 3 Tl. Ätznatron und 1 Tl. Natriumsulfat in 96 Tl. Wasser verwendet. $Amp./dm^2 = 1{,}5-2$; $V = 5-8$. Besonders zur Reinigung von Eisenblechen für eine nachfolgende Vernicklung empfiehlt THOMAS A. EDISON (*D. R. P.* 171 472) die kathodische Behandlung in einem aus 10%iger Cyankaliumlösung bestehenden Elektrolyten. Als Anoden kommen Graphitplatten zur Anwendung.

Gegenstände aus Zink werden mit 5%iger Salz- oder Schwefelsäure gebeizt; Gegenstände aus Kupfer und seinen Legierungen (Messing, Tombak, Bronze, Neusilber) werden vorzugsweise in der Gelbbrenne blank gemacht. Eine vorherige gründliche Entfettung ist auch in diesem Falle notwendig. Weisen Gegenstände aus obigen Metallen größere Auflagen von Glühspan auf, so ist es zur Vermeidung einer unnötigen Abstumpfung der Gelbbrenne zweckmäßig, die geglühten Gegenstände vorher mit 10%iger Schwefelsäure zu behandeln oder den Glühspan größtenteils auf mechanischem Wege zu entfernen. Am besten ist es, den Gelbbrennprozeß in 2 Manipulationen auszuführen, in der sog. Vorbrenne und der nachfolgenden Glanzbrenne.

Die Vorbrenne besteht aus einer Mischung von: 200 *Gew.-Tl.* Salpetersäure, *spez. Gew.* 1,33, 1–2 *Gew.-Tl.* Glanzruß, 1 *Gew.-Tl.* Kochsalz. – Die Glanzbrenne besteht aus: 100 *Gew.-Tl.* Schwefelsäure, *spez. Gew.* 1,84, 75 *Gew.-Tl.* Salpetersäure, *spez. Gew.* 1,38, 1 *Gew.-Tl.* Kochsalz.

Man gießt die Schwefelsäure in die Salpetersäure, nicht umgekehrt. Die Gegenstände werden zunächst einige Sekunden in die Vorbrenne gebracht, gut abgeschüttelt, mit heißem Wasser abgespült und nach erneutem Abschütteln etwa 1″ in die Glanzbrenne getaucht. Nach wiederholtem Abschütteln folgt Abwaschen in mehreren mit heißem Wasser gefüllten Bottichen. Dem ersten gibt man zweckmäßig etwas Soda zu. Die gelbgebrannten Gegenstände werden ohne Aufschub in das Elektroplattierbad gebracht, wenn sie nicht ohne weiteres in den Verkehr gelangen sollen. In diesem Falle werden sie in warmen Sägespänen getrocknet. Sind an den Gegenständen Lötstellen oder Eisenteile vorhanden, so müssen diese nachher gut gekratzt werden. Die Einwirkung der Gelbbrenne darf nicht zu lange dauern. Werden die Gegenstände in der angegebenen Zeit nicht blank, so wurden sie nicht einwandfrei entfettet, oder sie enthielten einen Schutzlacküberzug (Celluloidlack u. s. w.). In solchen Fällen müssen die Gegenstände vorher erhitzt werden. Bei zu langer Einwirkungsdauer der Gelbbrenne verliert das Objekt seinen Metallglanz; es bekommt ein mattes, lehmiges Aussehen. Der Gegenstand ist „verbrannt". Er muß dann von neuem geschliffen werden.

Die Zusätze von Kochsalz und Glanzruß haben den Zweck, die Bildung von Stickdioxyd, das in der Gelbbrennsäure gelöst bleibt (bei Anwesenheit von Kochsalz entsteht auch Nitrosylchlorid), zu veranlassen. Durch die Gegenwart dieser Körper wird die Wirkung der Salpetersäure wesentlich beschleunigt. Durch den Gelbbrennprozeß erhöht sich die Temperatur der Brennsäure. Diese muß deshalb von Zeit zu Zeit abkühlen. Man läßt sie am einfachsten bei gewöhnlicher Temperatur stehen und arbeitet inzwischen mit einer Ersatzbrenne.

Sowohl beim Abbeizen von Eisen- und Zinkgegenständen mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure als auch beim Gelbbrennen treten giftig wirkende Gase auf. Besonders das Zink ist vielfach arsenhaltig; aber auch die gewöhnliche käufliche

Salz- und Schwefelsäure zeichnen sich durch einen manchmal nicht unbeträchtlichen Arsengehalt aus. Beim Beizen entwickelt sich der selbst in geringsten Mengen giftig wirkende Arsenwasserstoff. Nach LEHMANN (Sonderkatalog Hyg. Ausst. Dresden 1911, S. 9) wirken bereits 50 *mg* pro 1 m^3 Luft während $^1/_2$—1stündiger Einatmung sofort oder später tödlich. Das Abbeizen von Zink muß deshalb unter gut ziehenden Abzugsvorrichtungen ausgeführt werden. Die beim Gelbbrennen auftretenden gelb- bis rotbraun gefärbten Dämpfe von Stickoxyden können bei längerer Einatmung, ohne daß sich sofort intensivere Gesundheitsstörungen bemerkbar machen, zu einem raschen Tode führen, selbst wenn ärztliche Hilfe zur Verfügung steht. LEHMANN (a. a. O.) gibt die tödlich wirkende Menge nach $^1/_2$—1stündiger Einatmung zu 600—1000 *mg* pro 1 m^3 Luft an. Zahlreich sind in Fabriken die Todesfälle, welche durch Einatmen von nitrosen Gasen verursacht wurden. Schon wiederholt sind Gelbbrenner eines raschen Todes gestorben, nachdem sie sich mehrere Stunden mit der Vornahme des Brennens ohne wahrnehmbare Beeinflussung ihres Wohlbefindens beschäftigt haben. Das Gelbbrennen sollte deshalb nur unter wirksamen Abzugsvorrichtungen ausgeführt werden, welche die entstehenden nitrosen Gase entweder mittels hoher Kamine in hohe Luftschichten schaffen oder durch Absorptionsvorrichtungen unschädlich machen. Zur Regelung der Gelbbrennarbeit haben auch die Regierungen Stellung genommen[1]. Auch sind bereits zahlreiche Anordnungen getroffen worden, um den Gelbbrennprozeß in hygienisch einwandfreier Weise durchführen zu können, so z. B. von NOSTITZ & KOCH (*D. R. P.* 246 095; *Chem.-Ztg. Repert.* **1912**, 336), ADLER (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1910**, II, 1279) u. s. w. Auf eine Beschreibung der einzelnen Einrichtungen kann hier nicht eingegangen werden. Eine Zusammenstellung hat ERNST[2] gefertigt. Wenn irgend möglich, sollte der Brennraum vom eigentlichen Galvanisierraum durch eine Wand getrennt sein.

Als Gefäße für die Gelbbrenne verwendet man am besten solche aus säurebeständigem Steinzeug; auch Granit u. dgl. kommt in Betracht. Zum Abbeizen mit Schwefel- und Salzsäure können neben den erwähnten Gefäßen auch solche aus paraffiniertem Lärchenholz Verwendung finden.

Die Mattierung erfolgt am einfachsten mittels Sandstrahls oder mittels Zirkulardrahtbürsten. Beim ersten Verfahren werden kleinere Gegenstände in Sandblasmaschinen, die nach außen abgedichtet sind, größere Werkstücke durch Freistrahlgebläse behandelt. Im Anhang zur Gelbbrenne sei erwähnt, daß man diese durch geeignete Zusätze auch als Mattierbrenne verwenden kann. Besser ist das Verfahren, die Gegenstände im sauren Kupferbade (s. Galvanoplastik) matt zu verkupfern und dann in das gewünschte Elektroplattierbad zu bringen. Die Mattbrenne besteht aus:

300 Tl. Salpetersäure, *spez. Gew.* 1,38, 200 Tl. Schwefelsäure, *spez. Gew.* 1,84, 1—5 Tl. Zinkvitriol, 1 Tl. Kochsalz.

Die Gegenstände bleiben so lange in der Mattbrenne, bis sie ein unschönes, lehmiges Aussehen angenommen haben, worauf sie nach dem Abschleudern einen Augenblick in die Glanzbrenne kommen, welche einen Mattglanz hervorruft.

Eine Sonderbehandlung erheischt das Aluminium. Da diese vielfach mit den einzelnen Elektroplattierverfahren zusammenhängt, soll darüber besonders berichtet werden.

Von den Einrichtungen und Verfahren zum Beizen, Schleifen, Polieren sowie Entfetten sind zahlreiche durch Patente geschützt worden. Da ein Eingehen darauf zu weit führen würde, seien nur die Nummern der wichtigsten genannt:

Beizen: *D. R. P.* 285 441, 286 725, 290 407, 291 703, 297 254, 309 264, 310 261, 324 473, 325 746, 325 748, 325 600, 346 332, 346 530, 350 771, 356 371, 451 620.

---

[1] Grundsätze der Kgl. Preuß. Techn. Deputation für Gewerbe. Entschließung des Kgl. Bayer. Staatsministeriums des Kgl. Hauses und des Äußern vom 14. Juni 1911, Nr. 17985/II.

[2] Jahresbericht für 1913 der ständigen Ausstellung für Arbeiterwohlfahrt, Charlottenburg.

Schleifen und Polieren: *D. R. P.* 456 720 (Gratentfernung); 435 660 (Sondereinrichtung für langgestreckte Gegenstände); 266 232, 277 302 (Trommeln); 313 284 (Scheuergefäß); 284 558, 405 111 (Polier- bzw. Schleifmittel); 277 793, 345 309 (elektrolytische Dekapierung); 428 775 (Rohr- und Blechbehandlung).

Entfetten: *D. R. P.* 271 548, 297 127, 343 278, 345 720, 347 218, 347 425, 395 182, 429 822, 433 303.

Verquickung. Sollen Gegenstände aus Kupfer und seinen Legierungen mit einer dickeren Auflage von Silber oder Gold versehen werden, so unterwirft man sie nach dem Gelbbrennen einer Verquickung, d. h. man führt sie oberflächlich in Amalgame über. Durch deren Bildung werden nicht nur die unsichtbaren Poren der Metalle ausgefüllt, sondern es wird hierdurch auch eine innige Vereinigung mit der Silber- oder Goldauflage veranlaßt. Die Quickbeize sucht gewissermaßen die Wirkung der Amalgame bei der mehr und mehr in Abnahme kommenden Feuervergoldung und Feuerversilberung zu erzielen. Durch die Verquickung wird zudem eine Vorprüfung auf die Reinheit der Oberfläche des zu plattierenden Gegenstandes vorgenommen. Fällt die Verquickung fehlerhaft aus, so ist dies ein Zeichen, daß der Gegenstand nicht einwandfrei gereinigt war. Mit der Quickbeize muß peinlich genau verfahren werden, da eine zu starke Quecksilberauflage die Gegenstände spröde und brüchig macht. Zur Verquickung benutzt man wohl ausschließlich das Kaliumquecksilbercyanid. Bei der gewöhnlichen Versilberung und Vergoldung verwendet man eine Lösung, welche in 1 *l* Wasser 1 *g* Kaliumquecksilbercyanid neben 2 *g* Cyankalium enthält; für die Gewichtsversilberung kommt eine Lösung zur Anwendung, welche man aus 5—10 *g* Kaliumquecksilbercyanid, 10—20 *g* Cyankalium und 1 *l* Wasser herstellt. Die Gegenstände werden kurze Zeit in die Verquickungslösung getaucht, dann rasch abgespült und sofort in das Bad gebracht.

Stromquellen und Bäder. Als Stromquellen für Elektroplattierbäder kommen, besonders in größeren Betrieben, zumeist Dynamomaschinen, daneben, wenn auch seltener, Akkumulatoren, vereinzelt galvanische Elemente, aber kaum noch Thermosäulen in Betracht. Je nach der erforderlichen Stromstärke und Spannung werden die Akkumulatoren und galvanischen Elemente neben- oder hintereinandergeschaltet. Die Verbindung der ungleichnamigen Pole (Reihen- oder Hintereinanderschaltung) bedingt die Erhöhung der Spannung, die der gleichnamigen (Parallel- oder Nebeneinanderschaltung) die der Stromstärke. Auch die Bäder können neben- oder hintereinandergeschaltet werden. Zur Regulierung des Stromkreises verwendet man Stromregulatoren, u. zw. meist Drahtwiderstände. Diese können entweder nach dem Schema der Hinter- oder dem der Nebeneinanderschaltung in den Stromkreis eingeführt werden. Bei der Hintereinanderschaltung vermindert der Widerstand die Spannung, da er dem Bade vorgeschaltet wird. In der Parallelschaltung wird eine bestimmte, dem Widerstand entsprechende Stromstärke ihn durchfließen, während ein Zweigstrom in das Bad eintritt. Zur Messung von Stromstärke bzw. Stromspannung benutzt man Ampèremeter bzw. Voltmeter. Das erstere wird in die Haupt-, das letztere in eine Zweigleitung eingeschaltet.

Bäder. In der Galvanostegie werden entweder Lösungen von Neutralsalzen oder cyankalische, alkalische oder saure Bäder benutzt. Hierzu kommen fallweise Zusätze von kolloidalen Stoffen. Um die Leitfähigkeit bzw. die Stromlinienstreuung zu erhöhen, werden Zusätze von sog. Leitsalzen gemacht, welche mit der Metallabscheidung nur in indirektem Zusammenhange stehen. Je nach der Badzusammensetzung, der Größe und der Temperatur der Bäder werden Badgefäße aus Glas (selten, nur für sehr kleine Wannen), Steinzeug (kleinere Bäder), Holz (zahlreich verwendet, unter anderm für die meisten Nickelbäder), Holz mit Bleiauskleidung, emailliertes Eisen, Eisen (z. B. neuere Chrombäder) u. dgl. verwendet.

Auf dem Bade liegt die sog. Leitungsarmatur, bestehend aus einer oder mehreren Anodenstangen und einer oder mehreren Warenstangen. An ersteren befinden sich die angehängten oder angeklemmten Anoden, während an letzteren

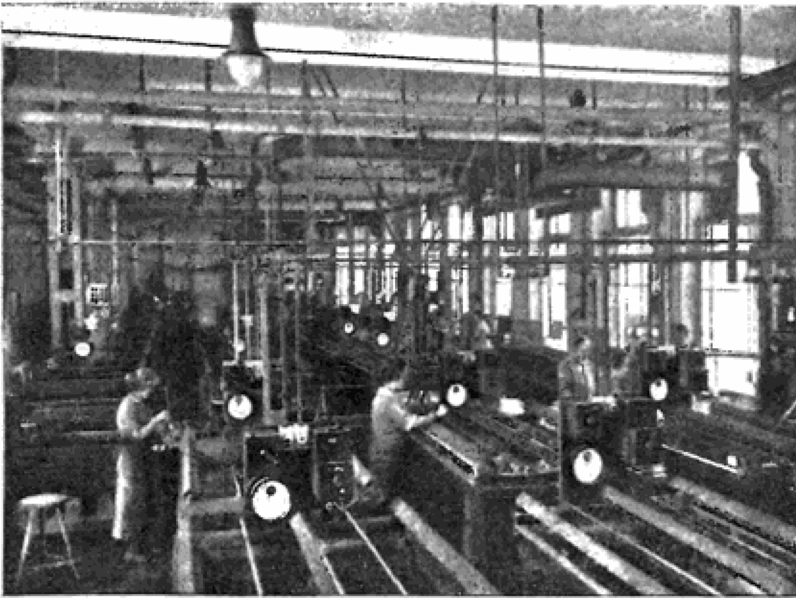


Abb. 254. Vernicklungsanstalt mit ruhenden Bädern.

mit Drähten aus Kupfer, Messing oder Nickel die Waren hängen. Kleinere Mengen von Massenwaren werden auf waagerechten Sieben in das Bad gehängt, während für größere Mengen rotierende Trommel- oder Schaukelapparate verwendet werden. Viel verbreitet sind für den gleichen Zweck die Glockenapparate (Abb. 255).

In größeren Betrieben haben in neuerer Zeit zur Bewältigung größerer Warenmengen die sog. Wanderbäder (Durchführung der Waren auf besonderen Transportvorrichtungen durch die Bäder) Eingang gefunden. Den größten Leistungen dienen unter gleichzeitiger Verminderung der Handarbeit die in den allerletzten Jahren entwickelten galvanischen Fließanlagen. Bei diesen sind die vorbereitenden Bäder, z. B. Beizbäder, die den einzelnen aufeinanderfolgenden Galvanisierungen (z. B. Vermessingung und Vernicklung) dienenden Bäder sowie die zwischenliegenden bzw. folgenden Spülbäder, vielfach auch ein Trockenofen, gedrängt hintereinander angeordnet. Die Waren werden durch die Bäder sowie von Bad zu Bad mit Hilfe maschinell angetriebener Ketten- oder Hebelvorrichtungen gefördert. Mitunter sind Wanderbäder mit Fließanlagen vereinigt. Die lebhafte Bewegung der Waren in solchen Bädern gestattet die Anwendung erhöhter Stromdichten, d. h. kürzere Arbeitsdauer.

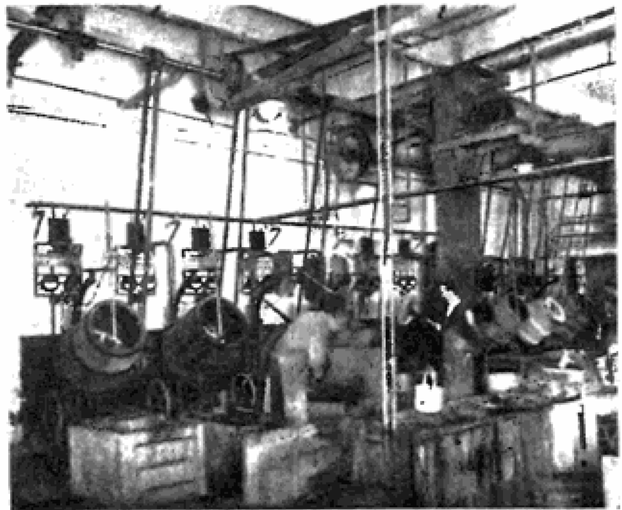


Abb. 255. Glockenapparate für Vernicklung kleiner Massenteile.

Für vereinzelte Zwecke erhalten die Warenarmaturen von Einzelbädern langsame Bewegungen (Ringbäder u. s. w.). Für die Galvanisierung von Blechen, Drähten,

Bändern und Rohren sind zahlreiche Sondereinrichtungen sowohl für die Vor- und Nachbehandlung als auch für die eigentliche Galvanisierung vorgeschlagen worden und in Gebrauch.

Der Anwärmung kleiner und mittlerer Bäder dienen, bei z. B. Betriebseröffnung, eingehängte, zumeist elektrisch beheizte Badwärmer; bei größeren Bädern und besonders für Dauerbeheizung sind Heizschlangen üblich.

Für Bäder und deren Anordnung und Einrichtung seien noch die nachstehenden Patente genannt: *D. R. P.* 277 128, 281 032, 298 328, 305 676, 323 067, 362 691: Massengalvanisierungsapparate; *D. R. P.* 270 843, 367 567, 397 022, 401 929, 453 864: Anoden bzw. Anodenanordnungen; *D. R. P.* 351 508, 451 622, 464 069: Kathoden bzw. Kathodenanordnungen; *D. R. P.* 340 566, 417 398, 464 709: Wander- und Ringbäder; *D. R. P.* 302 467, 325 672, 366 317, 415 146, 417 397, 419 747: Sondereinrichtungen für Blechgalvanisierung; *D. R. P.* 311 584, 396 066, 432 010: Sondereinrichtungen für Warenanordnung und Warenführung im Bade; *D. R. P.* 452 369, 469 429: Anordnung für Draht- bzw. Blechgalvanisierung; *D. R. P.* 348 729, 366 493: Badbeheizung.

Um brauchbare Metallabscheidungen zu erzielen, kommt es bei jeder Badzusammensetzung vor allem auf die genaue Einhaltung einer bestimmten Stromdichte auf den Waren und Spannung an. Hierbei ist auf die Entfernung der Anoden von der Ware zu achten, da jede Änderung eine solche der Stromspannung bedingt. Gegenstände mit starken Profilierungen und Unterschneidungen entfernt man möglichst weit von den Anoden. Je nach dem Streuvermögen des Bades kann man mit Sonderanoden entsprechender Gestaltung arbeiten. Wesentlich ist mitunter eine Bewegung des Elektrolyten, unter Umständen auch der Ware. Für viele Zwecke ist die Erwärmung des Elektrolyten, besonders zur Erzielung starker galvanischer Niederschläge oder glänzender Niederschläge (z. B. Chrom), von Wert.

Nachbehandlung der Waren. Die fertigen Waren werden zunächst in Wasser gespült. Vielfach werden die Reste von Badflüssigkeit noch neutralisiert (mit Kalkmilch bei sauren, mit Säure, z. B. Weinsteinsäure, bei cyankalischen Bädern). Vor dem Trocknen taucht man die Waren zumeist in heißes Wasser. Zum Trocknen dienen besondere Öfen. Vorbehandlung mit Sägespänen ist in diesem Falle vielfach üblich. Trocknen ohne Sägespäne kann in Zentrifugen erfolgen. Je nach dem Ausfall der Galvanisierung werden die Waren auf Schwabbelscheiben oder Tuch- oder Filzscheiben nachpoliert.

Vernicklung. Obwohl die Vernicklung in ihrer jetzigen Gestalt eines der jüngsten Glieder der Galvanostegie vorstellt, hat sie sich ungemein rasch eingebürgert; denn das Nickel ist ein fast silberweißes, stark glänzendes Metall von großer Härte, Dehnbarkeit und Politurfähigkeit. An der Luft verändert sich das Metall nur langsam.

Zur Herstellung der Nickelbäder wird meist Nickelsulfat oder sein Doppelsalz mit Ammoniumsulfat, das Ammoniumnickelsulfat, seltener das Nickelchlorür benutzt. Nebenher finden dann geeignete Leitsalze, wie Ammonium- und Magnesiumsulfat, Ammoniumchlorid u. s. w., Verwendung. Citronensaure Salze sind wegen ihres höheren Preises nur für Sonderzwecke, z. B. bei Vernicklung von Schneidewerkzeugen, in Gebrauch. Andere Salze (milchsaure Salze u. dgl.) wurden vorgeschlagen, aber kaum angewandt. Auch schwach ionisierte Säuren, wie insonderheit Borsäure, ferner Benzoesäure, Citronensäure, Tannin u. s. w., werden vorteilhaft benutzt. Vornehmlich die Borsäure erfreut sich wegen der mit ihr erzielbaren reinweißen Vernicklungen einer ganz besonderen Beliebtheit. Bezüglich des Nickelchlorürs und der chlorhaltigen Leitsalze mahnt schon LANGBEIN, solche nur dann zur Elektroplattierung von Eisenwaren zu verwenden, wenn eine vorherige Verkupferung stattgefunden hat. Es kommt nämlich nicht selten vor, daß in chloridhaltigen Bädern vernickelte Eisenwaren abblättern, weil durch geringfügige Einschlüsse von Badbestandteilen das Eisen an einzelnen Stellen zur Bildung von basischem Eisenchlorid veranlaßt wird, womit das Abspringen der Nickelhaut Hand in Hand geht.

Für eine einwandfreie Vernicklung ist die Reinheit der Nickelsalze, besonders Abwesenheit von Kupfer und Zink, von größtem Wert. Nach RÖMMLER (Dissertation, Dresden 1908) blättern die Nickelabscheidungen aus neutralen, noch mehr aus

alkalischen Nickellösungen ab, sobald sie eine gewisse Dicke überschritten haben. Das Elektrolytnickel ist wasserstoffhaltig, wie dies LENZ (*Ztschr. Elektrochem.* 4, 29 [1897 98]) beim Elektrolyteisen nachwies. Der Wasserstoffgehalt nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab; er verringert sich zudem, wenn die Elektrolyse bei höherer Temperatur durchgeführt wird. RÖMMLER fand 0,0008—0,0135% Wasserstoff. Er führt das Abblättern nicht auf den Wasserstoffgehalt des Nickels selbst, sondern auf den relativen Unterschied im Wasserstoffgehalt der einzelnen Abscheidungsschichten zurück. Wird der Elektrolyt zu stark sauer, so zeigt bei der Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur die Nickelschicht in erhöhtem Grade die Eigenschaft des Aufstehens. Die genaue Regulierung des Säuregehalts in den Nickelbädern erscheint deshalb als eine ganz besondere Notwendigkeit, wenn man vor Unannehmlichkeiten geschützt sein will. Nach FÖRSTER (*Ztschr. Elektrochem.* 4, 160 [1897/98]) blättert das aus kalter Nickelsulfatlösung niedergeschlagene Metall stets ab, wenn die Dicke 0,01 *mm* überschreitet. Diese Erscheinung verschwindet aber, wenn man bei 70—90° elektrolysiert. Auf das darauf aufgebaute FÖRSTERsche Bad wird später zurückgekommen. Die Kontrolle der Nickelbäder in bezug auf ihren Gehalt an freier Säure ist deshalb sehr wichtig. So kommt es nicht selten vor, daß borsäurehaltige Nickelbäder lange Zeit tadellos arbeiten, plötzlich aber die Nickelschicht die Neigung zum Abblättern zeigt. Dies tritt dann ein, wenn sich durch Badstörungen freie Mineralsäure gebildet hat. Manchmal enthält auch das Nickelsulfat bzw. Nickelchlorür freie Mineralsäure.

Die übliche Probe, blaues Lackmuspapier zur Prüfung auf die Gegenwart freier Säure im Nickelsulfat bzw. -chlorür verwenden zu wollen, ist ausgeschlossen, weil auch völlig säurefreie Salze blaues Lackmuspapier röten. Das zum Nachweis freier Mineralsäuren vielfach gebrauchte Kongorotpapier ist zu wenig empfindlich; für die ammoniumsalzhaltigen Nickelbäder kommt es zudem auch nicht in Betracht, weil diese nach WURSTER (Zentralblatt für Physiologie 1887, Nr. 11, Lit.) den Nachweis beeinträchtigen. Es wird zum Nachweis freier Mineralsäuren in Nickelsalzen oder Nickelbädern mit Vorteil eine Lösung von 0,8 *g* Tropäolin 00 in 1 *l* Wasser verwendet, u. zw. in der Weise, daß man eine Probe von der Lösung der Salze oder vom Bade in ein Porzellanschälchen oder einen Teller oder eine Porzellanplatte mit Vertiefungen bringt und dann wieder ausgießt, so daß die Schälchen u. s. w. ohne Tropfenbildung gut benetzt sind. Setzt man alsdann mit Hilfe eines Glasstabs einen kleinen Tropfen der Tropäolinlösung hinzu, so tritt bei Gegenwart von freier Mineralsäure sofort eine Violettfärbung ein. Die Reaktion ist in der geschilderten Anordnung sehr empfindlich; die grüne Farbe der Lösung ist dabei ohne Einfluß. Bor- und Citronensäure geben die Reaktion nicht.

Eine besonders scharfe Kontrolle liefert in Nickel- und sonstigen galvanischen Bädern die Bestimmung des p_H-Wertes, der sog. Wasserstoffzahl oder der Wasserstoffionenkonzentration des Bades.

Für die Bestimmung der Borsäure in Nickelbädern hat sich die SPRING AND BUMPER CO. als Indicator die Verwendung eines Lösungsgemisches von Bromokresolpurpur mit Bromothymolblau schützen lassen (*D. R. P.* 432 522).

Elektroden; Bäder. Man verwendet neben Anoden aus gegossenen solche aus gewalzten Nickelplatten. Da in Sulfatbädern gewalzte Anoden mehr zur Passivität neigen als Gußanoden, läßt sich in diesen Bädern durch ein bestimmtes Verhältnis zwischen beiden Anodenarten der Säurewert des Bades regeln. In Nickelchlorürbädern sind Walzanoden allein üblich. Siehe ferner *D. R. P.* 461 300. Für Herstellung der Nickelbäder sind zahlreiche Vorschriften bekannt, von denen viele einander ähneln, so daß nur diejenigen zu berücksichtigen sein werden, die ein berechtigtes Interesse erwecken.

Zur Vernicklung von großen, allenfalls auch stark profilierten Gegenständen aus Messing Bronze, Kupfer, ferner für Massenartikel verwendet man ein Bad, bestehend aus: 50 *g* Nickelvitriol, 25 *g* Chlorammonium, 1 *l* Wasser; 1,9 *V*[1], 0,5 *Amp./dm*². Als Anoden werden solche aus Gußnickel, halb so groß wie die Ware, empfohlen. Nach PFANHAUSER kann dieses Bad auch sehr gut zur Vernicklung von Zinkwaren dienen. In diesem Falle sind jedoch gewalzte Nickelanoden von mindestens Warengröße zu verwenden. Bei solider Vernicklung ist die für Zinkgegenstände nötige Anfangsspannung von 3 *V* und eine Stromdichte von 1 *Amp./dm*² nach 2—3' auf 2,3 *V* zu erniedrigen (*Amp./dm*² = 0,5).

PFANHAUSER hat für Eisen-, Stahl- und Messingwaren (Säbel, Messer, chirurgische Instrumente, Scheren, Nadeln u. dgl.) folgendes Bad in Vorschlag gebracht. 40 *g* Nickelvitriol, 35 *g*

---

[1] Die Spannung ist stets für 10 *cm* Entfernung der Ware von der Anode angegeben, wenn nichts anderes erwähnt ist.

citronensaures Natrium, 1 *l* Wasser. Als Anoden werden gewalzte Nickelanoden mit doppelt so großer Fläche wie die Ware benutzt. Spannung 2,9 *V*, Stromstärke 0,27 *Amp./dm*². Das Bad zeichnet sich durch gleichmäßige Arbeit aus.

Von den borsäurehaltigen Bädern seien nachfolgende, von PFANHAUSER (Lehrbuch der Galvanotechnik, 1918, 374) empfohlene Zusammenstellungen erwähnt. Für brillante silberweiße Vernicklung von Fahrradbestandteilen, für Eisen- oder Metallgußwaren: 55 *g* Nickelammoniumsulfat, kryst., 40 *g* Borsäure, 1 *l* Wasser. Nach den Untersuchungen von PFANHAUSER werden am besten Gußanoden benutzt, deren Fläche halb so groß wie die der Ware ist. Spannung 3,1 *V*, Stromdichte 0,3 *Amp./dm*². Für Gegenstände aus Weichmetall, Zinn-, Blei- und Britanniawaren wird folgende Badzusammensetzung angegeben: 40 *g* Nickelammoniumsulfat, kryst., 15 *g* Chlorammonium, 20 *g* Borsäure, 1 *l* Wasser; Spannung 2,3 *V*, Stromdichte 0,5 *Amp./dm*².

Auf das JORDISsche Lactatbad sei verwiesen. JORDIS (*D. R. P.* 92132.) empfiehlt die Erwärmung seines Bades als vorteilhaft.

Bei allen diesen Bädern ist Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur (18–20°) vorausgesetzt. Bei sinkender Temperatur (8–10°) arbeiten die Nickelbäder nicht mehr oder geben fehlerhafte Resultate.

Starke, nicht abblätternde Nickelüberzüge erhält man nach FÖRSTER (*Ztschr. Elektrochem.* 4, 160 [1897]) durch die Elektrolyse 70–90° heißer neutraler oder schwach saurer Nickelsulfatlösungen. Bei einer Stromdichte von 2–2,5 *Amp./dm*² und 1,3 *V* Spannung bei 4 *cm* Elektrodenentfernung wurden aus einem Bade, bestehend aus 145 *g* Nickelvitriol, 1 *l* Wasser, bei 75–80° glänzend silberweiße, fast völlig glatte Nickelbleche von 0,5–1 *mm* Stärke gewonnen. Bei erheblich stärkerer Konzentration des Elektrolyten (bis 350 *g* Nickelvitriol) und gleichzeitiger Verwendung von Natriumsulfat sowie mäßiger Bewegung des Elektrolyten kann man mit Stromdichten bis 8 *Amp./dm*² arbeiten.

Auch LANGBEIN gibt in seinem Handbuch auf Grund eingehender Versuche an, daß er aus schwach mit Essigsäure angesäuerten Nickelbädern, die pro 1 *l* Wasser 350 *g* Nickelvitriol und 180 *g* Natriumsulfat (wasserfrei oder mit 10 *Mol.* H_2O) oder Magnesiumsulfat enthielten, bei 85–90° bei einer Stromdichte von 4 *Amp./dm*² Niederschläge von 0,5 *mm* Dicke in 12ʰ erhielt. Hierher gehören auch die Angaben von KUGEL (*D. R. P.* 117 054), welcher aus erwärmten (über 30°) und sauer gehaltenen Nickelbädern festhaltende, zähe, biegsame und dehnbare Nickelauflagen erhält. Als geeignete Säuren empfiehlt er Überchlor-, Überbrom- und Schwefelsäure. Zur Aufrechthaltung der gleichmäßigen Acidität des Bades und Erhöhung der Leitfähigkeit schlägt der Autor Zusatz von Bittersalz vor. Er empfiehlt z. B. eine Lösung von 800 *g* Nickelvitriol und 800 *g* Bittersalz in 1 *l* Wasser bei 90°. Bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten will er mit Stromdichten von 10–20 *Amp./dm*² arbeiten. Der Säurezusatz richtet sich nach der Temperatur und Konzentration des Bades, ferner auch nach der gewünschten Härte des Niederschlags; er schwankt zwischen 2 und 20% derjenigen Säuremenge, welche in dem gleichen Volumen der Einfachnormallösung enthalten ist.

Nach FÖRSTER (Elektrochemie wässer. Lös. Leipzig 1922, 494) kann man durch die Verwendung von äthylschwefelsaurem Nickel auch bei gewöhnlicher Temperatur annähernd so stark vernickeln wie mit den vorstehenden Elektrolyten in heißer Lösung. Die äthylschwefelsauren Salze sind von LANGBEIN (*D. R. P.* 134736) (s. auch Verkupferung) in die Galvanotechnik eingeführt worden.

Als Bäder empfiehlt LANGBEIN: *a)* 100 *g* Chlornickel, 50 *g* äthylschwefelsaures Natrium, 1 *l* Wasser; *b)* 100 *g* äthylschwefelsaures Nickel, 10 *g* schwefelsaures Natrium, 5 *g* Chlorammonium, 1 *l* Wasser.

Nach FÖRSTER bereitet man sich das Bad, indem man 50 *g* Schwefelsäure (*spez. Gew.* 1,84) und 25 *g* Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird unter möglichster Vermeidung einer Erwärmung mit Wasser verdünnt. ³/₄ dieser Lösung neutralisiert man mit Nickelhydroxyd oder -carbonat; ¹/₄ mit Magnesia, bis Kongopapier noch eben blau gefärbt wird. Es wird dann auf 1 *l* aufgefüllt.

Das Bad arbeitet gut bei Stromdichten von 0,2–0,3 *Amp./dm*². Gemäß dem letzten Beispiel erhält man ein Bad, das auf 3 Tl. Nickeläthylsulfat 1 Tl. Magnesiumäthylsulfat aufweist. Das Bad wird besonders als für die Nickelgalvanoplastik (s. d.) geeignet bezeichnet. Es muß auf mechanischem Wege oder durch Einblasen von Kohlendioxyd in Bewegung gehalten werden; die Zuführung von Luft ist nicht zulässig, weil sie die äthylschwefelsauren Salze oxydieren würde. Die Herstellung eines 6 *mm* starken Niederschlags auf einer Guttaperchamatrize nahm 6 Wochen Zeit in Anspruch.

Dem heutigen Stande der Technik trägt man besonders unter Verwendung von Wanderbädern oder sog. Fließanlagen (s. o.) durch nickelreichere, warme und mit höheren Stromdichten arbeitende Bäder Rechnung.

Direkt vernickelt werden Kupfer und seine Legierungen. Eisen wird vielfach zunächst unterkupfert oder untermessingt, desgleichen Zink, Blei und ihre Legierungen.

Störungen beim Gebrauch der Nickelbäder. 1. Vernickeln sich die Gegenstände rein weiß, die Auflage blättert aber leicht ab, so arbeitet man *a)* entweder mit zu starkem Strom oder *b)* die Waren sind nicht fehlerfrei gereinigt, besonders nicht genügend entfettet, oder *c)* das Bad ist zu stark sauer oder alkalisch. Besonders ein Gehalt an Mineralsäure in den borsäurehaltigen Bädern veranlaßt leicht eine Abblätterung. Liegt der Fall *a* vor, der sich durch ein baldiges Mattgrauwerden der zuerst weißen Vernicklung kennzeichnet, so reduziert man die Spannung. Man prüft weiterhin mit Tropäolinlösung auf die Gegenwart freier Mineralsäure. Bleibt diese Reaktion aus, so muß eine erneute Reinigung des Gegenstandes nach Wegnahme der verunglückten Vernicklung stattfinden. Ist freie Mineralsäure nachgewiesen, so muß ihre Menge ermittelt werden. Die freie Schwefelsäure ist mit frisch hergestelltem Nickelhydroxydcarbonat zu neutralisieren. Gesetzt, man hätte im Bade x *g* Schwefelsäure festgestellt, so wiegt man 2,85 × x *g* Nickelvitriol ab, löst diesen in Wasser und gibt hierzu eine Lösung von 2,90 × x *g* Krystallsoda in Wasser. Der entstandene grüne Niederschlag wird durch ein Tuch abfiltriert, ausgewaschen und dann – noch feucht – in das Bad eingerührt. Reagiert

das Bad alkalisch, was man leicht an der Bläuung von rotem Lackmuspapier erkennt, so neutralisiert man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure. Allenfalls zuviel zugesetzter Schwefelsäure begegnet man durch eine Zugabe von Nickelhydroxydcarbonat.

2. Ist die Spannung normal, ist keine freie Säure im Überschuß vorhanden, ist ferner die Reinigung einwandfrei, vernickeln sich die Gegenstände rasch weiß, werden aber an den Rändern bald schwarz, so deutet diese Erscheinung auf einen Überschuß von schwefelsaurem Ammonium hin. Man gibt in diesem Falle Nickelvitriol hinzu und verdünnt nötigenfalls mit Wasser.

3. Fällt die Vernicklung gelb bis dunkel oder fleckig aus, so liegt entweder eine zu niedrige Stromspannung vor, oder das Bad ist alkalisch, oder es zeigt eine anormale Zusammensetzung und leidet Mangel an geeigneten Leitsalzen. Auch bei Nickelarmut des Bades oder bei Gegenwart von Kupfer und Zink oder schließlich bei ungenügender Reinigung der Gegenstände sind solche Wahrnehmungen zu machen. Bei Gegenwart von Kupfer läßt man das Bad mehrere Stunden unter Verwendung von Kupferkathoden vom Strom durcharbeiten; Zink läßt sich auf einfachem Wege aus dem Bade nicht entfernen; ein solches Bad schließt eine Verbesserung aus.

4. Fällt die Vernicklung im allgemeinen regelrecht aus, bleiben aber einige Stellen ohne Metallauflage, so wird man zunächst an eine ungleichmäßige Dekapierung denken. Zeigt sich die Erscheinung in den Vertiefungen stark profilierter Objekte, so dürfte in erster Linie die Ursache in einer ungeeigneten Anordnung der Anoden zu suchen sein. Durch den Gebrauch von Handanoden wird man dem Übelstande begegnen können.

5. Machen sich in der Nickelauflage kleine Löcher bemerkbar, so können Staubauflagerungen oder anhängende Gasbläschen während der Elektrolyse oder die trübe Beschaffenheit des Bades als Ursache in Betracht kommen. Im letzteren Falle zeigt das Bad nicht selten alkalische Reaktion. Das Anhängen von Gasbläschen vermeidet man durch eine Bewegung der Ware oder des Elektrolyten.

Häufig tritt an den Galvaniseur die Aufgabe heran, die Vernicklung eines Gegenstandes zu erneuern oder eine mißratene Vernicklung zu verbessern. In derartigen Fällen muß die alte Nickelschicht entfernt werden, wenn man eine festhaftende neue aufbringen will.

Nach dem Vorschlag von LANGBEIN erscheint es wohl am empfehlenswertesten, zunächst durch Abschleifen auf mechanischem Wege den größten Teil der Nickelauflage zu entfernen und dann im cyankalischen Kupferbade schwach zu verkupfern. Während nach dem Abschleifen eine neue Vernicklung nur eine ungenügende Haltbarbeit zeigen würde, haftet die Kupferauflage vorzüglich und dient so als Zwischenlage für die neue Nickelschicht. Nach RÖDER (*D. R. P.* 100 975) werden Nickel- oder Kupferauflagen auf Eisen oder Stahl durch anodische Behandlung in einem aus Natriumnitratlösung bestehenden Elektrolyten entfernt. Die Spannung muß unter 20 *V* betragen. Als Kathode wird eine Kohlenplatte verwendet. HARBECK (*D. R. P.* 189 876) verwendet zur anodischen Entnicklung Schwefelsäure von 1,57 *spez. Gew.* bei einer Temperatur von 18° und einer Stromspannung von 1,5–5 *V*, am vorteilhaftesten von 2–3 *V*.

Vernicklung durch Kontaktverfahren. Neben den Galvanoplattierverfahren unter Anwendung äußerer Stromquellen spielen die sog. Kontaktverfahren durch Eintauchen, Ansieden und Anreiben eine gewisse Rolle. Da diese Verfahren gleichfalls elektrochemischer Natur sind, müssen sie in der Galvanotechnik berücksichtigt werden. Allerdings darf man dabei nicht vergessen, daß man damit nur hauchdünne Metallauflagen erhält, welche nur den bescheidensten Ansprüchen Genüge leisten und vielfach, so besonders auch bei der Vernicklung, an Schönheit nicht mit den durch äußere Stromarbeit erzielbaren Ergebnissen wetteifern können, zumal auch ein selbst leichtes Polieren der aufgebrachten Nickelschicht ausgeschlossen ist.

Es sei deshalb nur auf einige Vorschläge, z. B. die *D. R. P.* 127 464, 128 863, 242 114 u. a. m., verwiesen.

Ein brauchbares Bad kann man z. B. nach PFANHAUSER aus. 1 *l* Wasser, 20 *g* Nickelammonsulfat, 10 *g* Zinkchlorid herstellen. Hierin sollen die Gegenstände während etwa 15′ mit Zinkgranalien gekocht werden.

Hartvernicklung. Für die Vernicklung von Druckplatten empfiehlt LANGBEIN (Handbuch 1903, 288) die sog. Hartvernicklung. Es handelt sich um die elektrolytische Abscheidung einer Legierung von Nickel und Kobalt, weil diese härter als jedes der beiden Metalle für sich ist. Die größte Härte wird bei einem Zusatz von 25–30% Kobalt erreicht. Nach LANGBEIN nimmt man:

60 *g* Nickelammoniumsulfat, 15 *g* Kobaltammoniumsulfat, 25 *g* Borsäure, 1–1,2 *l* Wasser.

Über Schwarznickelniederschläge s. Metallfärbung.

Verkobaltung. Die Verkobaltung hat der Vernicklung gegenüber nur während des Krieges in Deutschland, infolge Nickelmangels, vorübergehend Bedeutung erlangt. Der Kobaltüberzug zeigt im Vergleich zum Nickel einen warmen

rötlichen Ton; die Verkobaltung käme also zunächst bei Dekorationsarbeiten in Betracht, ferner für die Überziehung von wertvollen Druckplatten, da solche bei stattgefundener Abnutzung leichter mit verdünnter Schwefelsäure von der Kobaltschicht zu befreien sind als vernickelte (LANGBEIN, a. a. O., 299; s. ferner *D. R. P.* 275 493). Kobaltbad nach LANGBEIN:

60 *g* Kobaltammoniumsulfat, 30 *g* Borsäure, 1 *l* Wasser; Spannung 2,5–2,75 *V*, Stromdichte 0,4 *Amp.*

Verkobaltung durch Kontakt. In einer 50–60° warmen Lösung von 20 *g* Diammoniumkobaltsulfat, kryst., und 20 *g* Chlorammonium in 1 *l* Wasser erhält man unter Zuhilfenahme eines Zinkkontaktes auf Kupfer und Kupferlegierungen recht brauchbare Kobaltauflagen. Wenn es auf rein weiße Metallausscheidungen nicht ankommt, empfiehlt es sich stets, an Stelle einer Kontaktvernicklung eine Kontaktverkobaltung auszuführen.

Wiedergewinnung von Nickel und Kobalt aus ausgebrauchten Bädern. Die Wiedergewinnung des Nickels aus ausgebrauchten Bädern stellt selten eine lohnende Arbeit vor. Eher trifft dies bei Kobaltbädern zu. Man versetzt am besten mit Natronlauge, bis alkalische Reaktion auftritt, und gibt hierauf eine Schwefelnatriumlösung zu. Die sich ausscheidenden Sulfide sammelt man und gibt sie am zweckdienlichsten an eine Fabrik ab, die sich mit der Weiterverarbeitung befaßt.

Verstählung. Infolge seines Wasserstoffgehaltes ist das elektrolytisch abgeschiedene Eisen (s. Bd. **IV**, 296) gewöhnlich sehr hart. Man hat deshalb die galvanische Eisenabscheidung vielfach als „Verstählung" bezeichnet, obwohl der Niederschlag aus reinem Eisen besteht. In dünner Schicht besitzt es eine schöne graue Farbe; in größerer Dicke erscheint es hellgrau. Die sog. Verstählung hat ihr Hauptanwendungsgebiet in der Veredelung von Druckplatten gefunden. Über die Verunreinigungen des elektrolytisch abgeschiedenen Eisens haben verschiedene Forscher, wie LENZ, WINTELER, LEE u. a. m., gearbeitet. Eine Zusammenfassung dieser aus der Galvanostegie und Galvanoplastik (s. d.) hervorgegangenen Arbeiten und eine Übersicht über die Abscheidungsbedingungen des Elektrolyteisens gibt F. FÖRSTER (Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens. Halle 1909). FÖRSTER (*Ztschr. Elektrochem.* **4**, 160 [1897/98]) hat ferner seine bei der Nickelabscheidung gemachten Erfahrungen auf die Abscheidung des Eisens zu übertragen gesucht. Bei 80° und einer Stromdichte von 2 *Amp./dm*² konnte er aber aus einer 10%igen Eisenvitriollösung kein weiches Eisen erhalten. Nach LEE zeigen die aus Ferrosulfat- und Eisenchlorürlösungen (in 1 *l* 60–65 *g* Eisen) unter Verwendung einer schwach kohlenstoffhaltigen Eisenanode und einer Kupferkathode erhältlichen Eisenniederschläge je nach der Temperatur des Elektrolyten verschiedene Eigenschaften. Mit zunehmender Temperatur geht die Farbe von Grau in Silberweiß über, der Wasserstoffgehalt nimmt beträchtlich bis 75° ab, ebenso bei steigender Acidität. Zunehmende Stromdichten und Vermehrung des Eisengehalts erhöhen Ausbeute und Wasserstoffgehalt. Mit zunehmendem Säuregehalt nimmt die Neigung zum Abblättern ab; doch ist diese ebenso wie beim Nickel nicht eine Folge des Wasserstoffgehalts an sich, sondern beruht auf der relativen Differenz des Wasserstoffs in den ersten und späteren Schichten. Nach HABER (*Ztschr Elektrochem.* **4**, 410 [1897/98]) stellte sowohl die Banknotendruckerei der Österreichisch-Ungarischen Bank als auch die russische Expedition für Staatspapiere ihre Noten mit Eisenklischees her. In der von GOPL[1] geleiteten galvanoplastischen Abteilung der Österreichisch-Ungarischen Bank wurden Eisenklischees von 0,3 *mm* Dicke erzeugt, welche man zunächst rückseitig im cyankalischen Kupferbade verkupfert und dann im sauren verstärkt. Die von GOPL hergestellten Eisenklischees enthalten nach HABER 0,012–0,018% Wasserstoff. Eisen, das von HABER mit großen Stromdichten von 2,25 *Amp./dm*² aus einem $n/_2$-eisenvitriol- und bittersalzhaltigen Bade niedergeschlagen wurde, war außerordentlich spröde und enthielt 0,09—0,11%

---

[1] Obwohl diese Ausführungen, streng genommen, zum Kapitel „Galvanoplastik" gehören, sollen sie doch des Zusammenhangs wegen an dieser Stelle Platz finden.

Wasserstoff. Nach HABER erhält man Eisenniederschläge bis zu 0,15 *mm* Dicke in einem durchaus brauchbaren Zustande bei Stromdichten von 0,4—0,42 *Amp./dm²*, wenn die Kathode in dauernder Bewegung gehalten wird.

Vorzügliche Resultate erzielten MERCK sowie die LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE A. G. (s. u.) durch den Gebrauch heißer *konz.* Ferrosalzlösungen. Auf die interessante Arbeit von RYSS und BOGOMOLNY (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 697 [1906]), welche nicht nur einen Überblick über die bis 1906 vorgelegene Literatur geben, sondern auch den Einfluß von Stromdichte, Temperatur und Zusätzen bei den verschiedenen Bädern prüften, sei verwiesen.

Im nachfolgenden sei die Zusammensetzung einer Reihe von Verstählungsbädern angegeben.

Bad nach KLEIN: 100 *g* Eisenvitriol, 100 *g* Bittersalz, 1 *l* Wasser; Stromdichte 0,20—0,25 *Amp./dm²*, Spannung 0,5—0,55 *V*. Eingehängte Beutelchen mit Magnesiumhydroxydcarbonat.

Verändertes KLEINsches Bad nach MAXIMOWITSCH (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 52 [1905]): 200 *g* Eisenvitriol, 50 *g* Bittersalz, 1 *l* Wasser; beste Stromdichte 0,3—0,6 *Amp./dm²*. Man setzt 2mal wöchentlich pro 1 *l* Bad 3—4 *g* Natriumbicarbonat zu.

Bad nach RYSS und BOGOMOLNY (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 697 [1896]): 200 *g* Eisenchlorür oder Ammoniumferrosulfat, kryst., 50 *g* Bittersalz, 5 *g* Natriumbicarbonat, 1 *l* Wasser; Stromdichte 0,3 *Amp./dm²*. Die Elektrolyse wird bei Zimmertemperatur ausgeführt. Man erhält schöne Eisenniederschläge bis zu 1,2 *mm* Dicke.

Bad nach MERCK (*D. R. P.* 126 839): 1 *kg* Eisenchlorür, 1 *l* Wasser; Temperatur 70°, 3—4 *Amp./dm²*. Bewegung der Kathode oder des Elektrolyten. Man erhält so Eisenniederschläge von 2 *mm* Dicke in 2 Tagen, wozu man in kalten Bädern beiläufig 1½ Monate braucht.

Bad der LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE A. G. (*D. R. P.* 212 994). Dieses nach Angabe PFANHAUSERS (Galvanotechnik 1928, 755) von FR. FISCHER hergestellte Bad besteht aus: 600 *g* Eisenchlorür, 667 *g* Calciumchlorid, 1 *l* Wasser; Temperatur 110°, 20 *Amp./dm²*. Durch die Anwendung des Chlorcalciums wird es ermöglicht, bei Temperaturen über 90° ungewöhnlich gutes geschmeidiges Elektrolyteisen zu erhalten, ohne daß sich der Elektrolyt wesentlich zersetzt. Das so gewonnene Elektrolyteisen enthält nach KRÖHNKE 99,99% Eisen neben 0,007% Schwefel und 0,004% Phosphor und erwies sich frei von Kohlenstoff und Silicium. Nach PFANHAUSER zeigt es die Eigenschaft, nur einen verhältnismäßig geringen Gehalt an Wasserstoff aufzunehmen, so daß man das dem Bade entnommene Eisen direkt biegen und falzen kann. Die Herstellung nahtloser Röhren beliebiger Größen, Wandstärken und Durchmesser ist ohne besondere Schwierigkeit möglich. Die bemerkenswerteste Eigenschaft des reinen Elektrolyteisens bildet ferner die nahezu völlige Abwesenheit der sog. magnetischen Hysteresis. Im *Zus. P.* 228 893 geben die Patentinhaber an, daß man an Stelle des Chlorcalciums und ähnlicher hygroskopischer Salze auch solche nehmen kann, welche mit Ferrochlorür hygroskopische Doppelsalze bilden (vgl. auch Eisen, Bd. **IV**, 296).

Über weitere Eisenbäder s. *D. R. P.* 284 608 und 366 149 (OETTINGER) und *D. R. P.* 308 543 (SCHLÖTTER).

Verzinkung. Die Verzinkung auf elektrolytischem Wege war lange Zeit nicht imstande, erfolgreich gegen die Verzinkung auf feuerflüssigem Wege anzukämpfen, da es nicht gelang, dicke, glänzende und homogene Metallausscheidungen zu erzielen. Infolge der Möglichkeit, Ersparnisse an Zink zu erzielen bzw. die Menge der Zinkauflage genau regeln und reinere, d. h. korrosionssichere Überzüge erzielen zu können, hat neben der Feuerverzinkung die galvanische Verzinkung eine verbreitete Anwendung in der Technik gefunden. Insbesondere hat man die Ursache der noch vor mehr als 20 Jahren gefürchteten Entstehung schwammförmigen Zinks an der Kathode klar erkannt und vermeiden gelernt. Unter anderem hat FOERSTER (Elektrochemie wäss. Lös. 1922, 552) die einschlägigen Gesichtspunkte wie folgt zusammengefaßt:

1. Es ist eine sehr weitgehende Abwesenheit aller Metalle erforderlich, welche edler als Zink sind.

2. Die die Kathode umgebende Lösung muß einen gewissen schwachen Säuregehalt besitzen; daher muß, da durch an der Kathode stets stattfindende Wasserstoffentwicklung fortwährend Säure verbraucht wird, für dauernde Nachlieferung von Säure gesorgt und durch lebhafte Bewegungen des Elektrolyten vermieden werden, daß Anteile von ihm an der Kathode neutral oder basisch werden.

3. Die Stromdichte an der Kathode darf nicht allzu klein sein; man schlägt das Zink zweckmäßig mit 1—2 *Amp./dm²* nieder.

4. Der Gehalt des Elektrolyten an Zinksulfat oder Zinkchlorid soll nicht zu niedrig sein; eine Konzentration von 40—50 *g* Zink in 1 *l* ist ausreichend.

Um den Zinkniederschlag möglichst glänzend zu erhalten, werden den Zinkbädern zahlreiche Stoffe von vorwiegend kolloidalem Charakter zugesetzt. Bei den einzelnen Bädern soll darauf zurückgekommen werden.

Als Anoden werden Zinkplatten benutzt. Für Drahtverzinkung schlagen GROVE & WELTER zwecks Zinkersparnis Anodenformen nach *D. R. P.* 470 105 vor.

Der Verzinkung unterliegen meistens eiserne Gegenstände. Der Zinküberzug schützt das Eisen vor dem so sehr gefürchteten Rosten. Wenn Eisen und Zink bei Gegenwart von Wasser einander berühren, so tritt am Zink der Sauerstoff, beim Eisen der Wasserstoff auf. Das erstere unterliegt also der Oxydation, das letztere wird geschützt. Der Rostschutz hält so lange an, bis das Zink völlig oxydiert ist; um dem Rosten entgegenzuwirken, ist somit eine möglichst starke Zinkschicht anzustreben.

Zinkbäder. Nach LANGBEIN (Handbuch 1903, 5. Aufl., 413):

200 *g* Zinkvitriol, 40 *g* Glaubersalz, 10 *g* Zinkchlorid, 5 *g* Borsäure, mit Wasser zu 1 *l* gelöst. Spannung 1,1 – 3,7 *V*, Stromdichte 0,55 – 1,9 *Amp./dm*² bei 18°; Spannung 0,9 – 3,5 *V*, Stromdichte 0,7 bis 2,75 *Amp./dm*² bei 45°.

Nach FÖRSTER (Elektrochemie wäss. Lös. 1922, 500) erhält man mit dem vorliegenden Bade sehr schöne, hellgraue, dichte Zinkniederschläge bis zu 0,05 *mm* Dicke. Da die Zinkanoden sich glatt auflösen, an der Kathode stets eine kleine Wasserstoffentwicklung stattfindet, so wird das Bad allmählich alkalisch. Dies bedingt die Gefahr der Schwammbildung. Durch Zusatz geringfügiger Mengen Schwefelsäure (bis zur schwachen Bläuung von Kongopapier) wird dem Übelstand entgegengearbeitet. FÖRSTER empfiehlt weiterhin, den Elektrolyten in dauernder mäßiger Bewegung zu halten. Da die Lösung einen ziemlich beträchtlichen Widerstand hat und somit das Bestreben sich geltend macht, das Zink bei stark profilierten Gegenständen an den hervortretenden Teilen niederzuschlagen, so ist Erwärmen des Bades auf 40—50° rätlich. Zur Erhöhung des Glanzes der Zinkniederschläge schlägt LANGBEIN (Handbuch, 5. Aufl., 414) einen Zusatz von 25—30 *g* Dextrose pro 1 *l* Bad vor. Als weiteres Bad gibt LANGBEIN (ebenda) an:

400 *g* Zinkchlorid, 300 *g* Chlorammonium, 250 *g* citronensaures Natrium, kryst., mit Wasser zu 1 *l* gelöst. Spannung 0,8 – 3,4 *V*, Stromdichte 0,7 – 3,0 *Amp./dm*² bei 18°; Spannung 0,8 – 3,2 *V*, Stromdichte 1,0 bis 4,3 *Amp./dm*² bei 40°.

Bei Zinkbädern hat man nicht selten mit der Schwierigkeit eines unvollständigen Überzugs des Gegenstandes zu rechnen. Es beruht diese Erscheinung darauf, daß die Zinkbäder im allgemeinen eine geringe Stromlinienstreuung aufweisen (Näheres darüber s. PFANHAUSER, Galvanotechnik 1928, 628). Durch die Verwendung komplexer Zinksalze wird diesem Mißstande entgegengearbeitet. GOLDBERG (*D. R. P.* 151 336) empfiehlt die Verwendung von Zink-Pyridinchlorid.

10 *g* Zinkchlorid, 10 *cm*³ Pyridin, Salzsäure bis zur Sättigung, Verdünnung auf 1 *l*; Stromdichte 0,2 *Amp./dm*².

Nach PFANHAUSER arbeitet das GOLDBERGsche Bad verhältnismäßig gut in die Tiefen und verzinkt schnell und gleichmäßig. Es hat sich insonderheit zur Verzinkung von Gußeisen geeignet erwiesen.

Die Vorschriften zur Erzeugung von Zinkbädern sind außerordentlich zahlreich, so daß es ausgeschlossen ist, sie vollständig aufzuzählen. So wendet MATUSCHEK (*D. R. P.* 244 930) Fluoride, KERN (*A. P.* 967 200; *Ztschr. Elektrochem.* **17**, 123 [1911]) Fluorsilicate, BROADWELL (*A. P.* 905 837; *Ztschr. Elektrochem.* **15**, 185 [1909]) naphthalinsulfosaures Zink an.

Bad nach MATUSCHEK: 750 *cm*³ Zinkfluoridlösung mit einem Gehalt von 500 *g* Zinkfluorid, 1500 *cm*³ Zinksulfatlösung mit einem Gehalt von 873 *g* Zinksulfat, 500 *cm*³ Wasser; Spannung 2,5 *V* (bei 13 *cm* Elektrodenentfernung), Stromdichte 12 *Amp./dm*².

Bad nach KERN: 120 *g* Zinkfluorsilicat, 100 *g* Aluminiumfluorsilicat, 100 *g* Zucker, 50 *g* Fluorammonium, 1 *l* Wasser. Zeitweise wird Fluorammonium zur Verhinderung einer Kieselsäureabscheidung zugesetzt. (Sonstige Angaben fehlen.)

PFANHAUSER und FISCHER (*D. R. P.* 171 034) erwähnen die Möglichkeit, die Verzinkung in geschmolzenen Zinksalzen durchzuführen. COWPER-COLES und WALKER (*D. R. P.* 79447) schlagen eine alkalische Zinklösung vor, in der Zinkstaub beständig in Schwebe gehalten wird. Ferner will der vorletzte Erfinder noch den Rostschutz des Zinks auf Eisen durch eine Zwischenschicht von Elektrolyteisen erhöhen. Eine praktische Bedeutung haben diese Verfahren nicht erlangt.

Einen breiten Raum in der Literatur der Zinkbäder nehmen die Angaben über Zusätze ein, welche die Erzielung glänzender Verzinkungen betreffen. Man kann wohl sagen, daß jedes zum negativen Pol wandernde Kolloid hierzu geeignet erscheint (s. darüber SCHLÖTTER, Galvanostegie, I. Teil, 1910, 41).

CLASSEN (*D. R. P.* 183 972) empfiehlt Auszüge von Glucosiden oder Phloroglucosiden u. dgl., in erster Linie aber Glycyrrhizin bzw. Süßholzwurzelauskochung; s. ferner (*D. R. P.* 389 747) Zusatz von Persulfaten und Kolloiden bzw. von letztere bildenden Stoffen bzw. Ersatz des Persulfates durch andere ähnliche Stoffe (*D. R. P.* 394 308). Ähnliche Vorschläge enthält das *D. R. P.* 398 446.

MEURANT (*D. R. P.* 154 492) empfiehlt den Zusatz von Gummi arabicum oder sonstigen Gummiarten nach folgender Badformel: 50 *g* einer 50%igen Zinkchloridlösung werden mit 15 *g* Natriumcarbonat, gelöst in 100 *g* Wasser, gefällt. Hierzu gibt man eine Lösung von 30 *g* Chlorammonium in 200 *g* Wasser, der man 60 *g* Gummi arabicum zusetzte. Die vereinigten Lösungen werden aufgekocht und auf 1 *l* verdünnt. Das Bad arbeitet bei 0,25–0,75 *V*.

KASELOWSKY (*D. R. P.* 61845) verwendet Zuckerarten, z. B.: 100 *g* Zinkvitriol oder 60 *g* Zinkchlorid oder 2 *g* Aluminiumsulfat, 50 *g* Trauben-, Stärke- oder Kandiszucker, 1 *l* Wasser. Sonstige Angaben fehlen.

Die Aluminiumsalze wirken wie anorganische Kolloide. Solche hat zuerst FALK (*D. R. P.* 47457) angewendet, wobei er allerdings in dem Irrtum befangen war, daß die Zinkausscheidung aluminiumhaltig wäre. Auch Schwefelkohlenstoff, der besonders als Beigabe zu Silberbädern empfohlen wird, ist von SCHLÖTTER (Galvanostegie, I. Teil, 1910, 51) als Zusatz zu Zinkbädern versucht worden, um das Aussehen der Zinkniederschläge zu verbessern.

Für die Verzinkung kleiner Eisenteile (Nägel, Schrauben u. s. w.) haben sich Glocken- oder Trommelapparate eingeführt; für die Massenbehandlung größerer Stücke sind Sonderapparate in Gebrauch; so z. B. für Rohre die Apparatur von HERRMANN (*D. R. P.* 231 591), für Bänder oder Drähte diejenige nach den *D. R. P.* 279 043 und 283 042. Bei der Verzinkung derartiger endloser Werkstücke werden die letzteren zumeist kontinuierlich durch die einzelnen Bäder (Vorbehandlung, Verzinkung, Nachbehandlung u. s. w.) mittels besonderer Mechanismen hindurchgeführt.

Für die Prüfung der galvanischen Zinkniederschläge wurden teils mechanische, teils chemische Methoden vorgeschlagen. Als Hilfsmittel für letztere Prüfung sollten Kupfersulfatlösung, Schwefelsäurelösung (BURGESS 1905), Natronlauge (WALKER 1909) oder die sog. Salzsprühprobe dienen. Ausführliches über den Wert und die Durchführung dieser Proben, von denen die an zweiter und an vierter Stelle genannte zu empfehlen sind, s. in HUGHES, Modernes elektrolytisches Überziehen. Leipzig 1927.

Verzinkung durch Sud- oder Kontaktverfahren. Eine sehr nette Verzinkung von Kupfer und Messing erhält man, wenn man in eine Lösung von 200 *g* Ätznatron in 1 *l* Wasser Zinkstaub in genügender Menge einträgt, zum Kochen erhitzt, dann 5′ im Kochen erhält und hierauf die Gegenstände einbringt. Der Zinkstaub, welcher nicht nur durch seine Lösung in Natronlauge das alkalische Zinkbad bildet, sondern auch als Kontaktsubstanz wirkt, muß stets im Überschuß vorhanden sein.

Bad der ELEKTRO-METALLURG. G. M. B. H. (*D. R. P.* 128 319): 10 *g* Zinksulfat, 15 *g* Ätznatron, 3 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser. Als Kontaktmetall wird Aluminium oder Magnesium verwendet.

Cadmiumniederschläge. Überzüge aus Cadmium können ebenso wie solche aus Zink als Rostschutz für Eisen dienen (Korrosion und Metallschutz **1929**, 190). Sie überragen die letzteren an Glanz und haben sich in größerem Umfange seit einigen Jahren, besonders in Amerika, neuerdings auch in Europa, eingeführt.

FISCHER empfiehlt als Bad: Aus 32 *g* Cadmiumchlorid wird durch Fällung mit Sodalösung Cadmiumcarbonat hergestellt. Dieses wird in feuchtem Zustande in einer Lösung von 50 *g* Cyankalium in 1 *l* Wasser aufgelöst. Elektrolysiert wird bei 40° bei einer Spannung von 4–5 *V*. Der Cadmiumüberzug ist zinnweiß, aber härter als Zinn; er läßt sich kratzen und glänzend machen.

SENN (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 236 [1905]) schlägt für die Cadmiumabscheidung kieselfluorwasserstoffsaure Lösungen vor. Er verwendet: 1 *l* Kieselfluorwasserstoffsäure (20%ig), 33 *g* krystallisiertes Cadmiumsulfat (3 $CdSO_4 \cdot 8 H_2O$), 0,3 *g* Gelatine; Stromdichte 0,5–1 *Amp./dm²*. Er konnte auf diese Weise 1 *mm* starke Cadmiumplatten ohne jegliche Auswüchse erhalten. Die Bleche ließen sich leicht biegen.

Als beste Bäder haben sich die Cyanidbäder erwiesen, mit denen die heutige Praxis fast ausschließlich arbeitet. Schon BRUNNER (Dissertation, Dresden 1907) empfahl ein solches Bad, u. zw. aus: 8,2 *g* Cadmiumcyanid, 29,8 *g* Kaliumcyanid, 1 *l* Wasser; Stromdichte 0,2–0,5 *Amp./dm²*.

PFANHAUSER (Galvanotechnik 1910, 595) empfiehlt ein Bad aus: 50 *g* Kalium-Cadmiumcyanid, 10 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser, Temperatur 60–70°; Stromdichte 0,5–1 *Amp./dm²*, Spannung 3 *V*.

Ein brauchbares Bad erhält man durch Zusatz von etwa 20—25 Tl. Cadmiumcarbonat und der etwa 5fachen Menge Cyankalium zu 1 *l* Wasser und Zugabe eines Oxydationsmittels und geringer Menge eines Kolloides (z. B. Gelatine). Bei etwa 1 *Amp./dm*² und etwa 2 *V* genügt eine Plattierungsdauer von etwa 20'.

Die UDYLITE PROCESS CO. (*D. R. P.* 379 365) schlägt eine aus Cadmiumcyanid oder -oxyd und Cyankalium hergestellte ziemlich metallreiche Lösung und die Verwendung unlöslicher Anoden vor (s. hierzu Metallwarenindustrie und Galvanotechnik 1928, 8/9, 27—29, 47/48; Korrosion und Metallschutz **4**, 58 [1928]; *Chem.-Ztg.* **1928**, 292).

Ein weiterer Vorschlag, mit Cadmiumtrisalyten (s. d.) zu arbeiten, sei nur erwähnt.

Verkupferung. Die galvanische Verkupferung dient, abgesehen von galvanoplastischen Zwecken, zumeist nicht der endgültigen Oberflächenveredelung, sondern nur der Aufbringung einer Zwischenschicht, auf der dann der folgende Niederschlag, z. B. Nickel, besser als auf dem Metall des Gegenstandes selbst haftet. Zur Überziehung mit Kupfer eignen sich sowohl neutrale und saure als auch alkalische (cyanidische) Bäder. In der Galvanostegie werden vorzugsweise cyankalische Bäder benutzt, in der Galvanoplastik ausschließlich saure. Die cyankalischen Bäder werden in der Weise erzeugt, daß man entweder von Cuprisalzen, wie z. B. Kupfervitriol, Grünspan, oder von Cuproverbindungen, wie Cuprooxyd, Cuprocuprisulfit, ausgeht. Da die Cupriverbindungen mit Cyankalium Fällungen von Cuprocupricyanid unter Entweichen von Dicyan (giftig) bilden, die sich im Überschuß von Cyankalium unter weiterer Entbindung von Dicyan zu Kaliumcuprocyanid auflösen, so wäre mit der alleinigen Verwendung von Cupriverbindungen ein großer Verlust an Dicyan verknüpft, wenn man nicht durch die gleichzeitige Anwendung von Sulfitverbindungen dem Entweichen von Dicyan vorbeugen würde. Bei der Bereitung der Kupferbäder und ihrer Konstanterhaltung spielen deshalb Mono- und Dinatriumsulfit eine große Rolle. Als Anoden benutzt man Platten aus Elektrolytkupfer oder stärkere Kupferbleche. Eine neuere, zeitweilig für Erzielung dickerer Schichten ausgeübte Arbeitsweise besteht darin, daß man zunächst einen gut haftenden Niederschlag aus cyankalischem Bade aufbringt und diesen dann im sauren Bade verstärkt (z. B. Erneuerung von Druckwalzenoberflächen nach *D. R. P.* 480 420).

Bad von ROSELEUR: *a)* 20 *g* kryst. Soda, *b)* 20 *g* Natriumbisulfit, *c)* 20 *g* kryst. Kupferacetat, *d)* 20 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser. Es wird *a* in 200 *cm*³ 50° warmem Wasser gelöst, hierzu *b*, gleichfalls in 200 *cm*³ gelöst, zugegeben. Nach Beendigung der Kohlendioxydentwicklung setzt man *d*, gelöst in 200 *cm*³ Wasser, zu und rührt dann in die gesamte Lösung *c*, gelöst in 400 *cm*³ Wasser, ein. Das Bad muß vor der Verwendung kurze Zeit abgekocht oder mittels des elektrischen Stromes durchgearbeitet werden. Spannung 2,6—3,1 *V*, Stromdichte 0,3 *Amp./dm*².

Für höhere Temperaturen (50°) hat ROSELEUR ein bereits bei 2 *V* Spannung schnell arbeitendes Bad zusammengestellt aus: *a)* 20 *g* kryst. Soda, *b)* 8 *g* Natriumbisulfit, *c)* 12 *g* Ammoniak (10%ig), *d)* 20 *g* kryst. Kupferacetat, *e)* 28 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser. *a, b, c* werden in 400 *cm*³ Wasser gelöst, hierzu gibt man *e*, gelöst in 200 *cm*³ Wasser, und gießt in die gesamte Lösung *d*, gelöst in 400 *cm*³ Wasser.

Nach STOCKMEIER-LANGBEIN[1] wird ein cyankalisches Kupferbad zweckmäßig bereitet aus: *a)* 17 *g* kryst. Soda, *b)* 25 *g* Natriumsulfit, *c)* 20 *g* Cyankalium, *d)* 20 *g* kryst. Kupferacetat, *e)* 5—8 *g* Natriumbisulfit, 1 *l* Wasser. *a, b, c* löst man zusammen in ½ *l* Wasser, setzt dann *d*, gelöst in 400 *cm*³, zu und zum Schluß *e*. gelöst in 100 *cm*³.

Auch die beiden zuletzt erwähnten Bäder, die nur als Beispiel älterer Kupferbäder dienen sollen, bedürfen der vorherigen Durcharbeitung mit dem Strom, bevor sie in Gebrauch genommen werden.

HOSSAUER hat aus Cupron (Cuprooxyd) und Cyankalium (70%) sowie Natriumbisulfit ein Kupferbad hergestellt.

LANGBEIN (*D. R. P.* 72979) hat Cuprocuprisulfit zur Herstellung von Kupferbädern empfohlen.

Eine große Vereinfachung der Darstellung der Kupferbäder und ähnlicher cyanidischer Bäder ist W. PFANHAUSER (Galvanotechnik 1928, 439, 440) zu verdanken, der vor etwa 36 Jahren die Metalldoppelcyanide in die Galvanotechnik einführte. Die mit diesen bereiteten Bäder können ohne vorherige Abkochnng oder Durcharbeitung mit dem Strom in Benutzung genommen werden. Sie sind, von der Galvanoplastik abgesehen, die heute gebräuchlichsten Kupferbäder geworden. Das Beispiel eines solchen für alle Metalle brauchbaren Bades ist:

a) 10 *g* Natriumcarbonat (wasserfrei), *b)* 20 *g* Natriumsulfat (wasserfrei), *c)* 30 *g* Kaliumkupfercyanür, *d)* 1 *g* Cyankalium, *e)* 20 *g* Natriumbisulfit, 1 *l* Wasser. Spannung 2,4—2,9 *V*, Stromdichte

---

[1] STOCKMEIER, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik, 1899, 83 und LANGBEIN, Handbuch der Metallniederschläge, 1903, 305.

0,3 *Amp./dm²*; Temperatur 20°. Man löst *a*, *b*, *c*, *d* zusammen in ³/₄ *l* Wasser und gibt dann *e*, gelöst in ¹/₄ *l* Wasser, hinzu.

COURANT (*D. R. P.* 105299) hat die Herstellung der cyanidischen Kupferbäder weiterhin durch die Erzeugung von sog. Tripelsalzen, Trisalyte genannt, zu vereinfachen gesucht. Diese bestehen aus dem Cyanid des jeweils abzuscheidenden Metalles, im vorliegenden Falle also aus Kupfercyanür, und ferner aus Kaliumcyanid und Kaliumsulfit. Durch Auflösen in heißem Wasser soll sofort ein geeigneter Elektrolyt erhalten werden. Es wird die Auflösung von 10 *kg* Kupfertrisalyt (mit 20% Kupfergehalt) in 100 *l* Wasser empfohlen. BARTH (*D. R. P.* 200142) stellt die cyanidischen Doppelsalze für Kupfer-, Zink-, Messing-, Gold- und Silberbäder durch Zusammenreiben der Cyanide mit Cyannatrium in einer Kugelmühle her.

Ähnlich wie für Vernicklungen hat LANGBEIN (*D. R. P.* 134736) verschiedene Ätherschwefelsäuren auch zur Herstellung von Verkupferungsbädern angegeben. MÜLLER (*D. R. P.* 132228) hat die sulfosauren Salze zur Elektrolyse vorgeschlagen. Auf das Milchsäurebad von JORDIS (*D. R. P.* 92132), das ROSELEURsche und WEILsche Tartratbad, das GAUDUIN-CLASSENsche Oxalatbad, ferner das Citratbad von NEWTON, das GUTENSOHNsche Phosphatbad, die Sulfitbäder von POOLE und WOOLRICH u. s. w. sei nur kurz verwiesen. (Nähere Angaben darüber s. unter anderem PFANHAUSER, Galvanotechnik 1928, 443/444.)

Die meist im Gebrauch befindlichen cyankalischen Kupferbäder arbeiten bei der Verwendung von Kupferanoden jahrelang, ohne daß sie einer Korrektur bedürfen. Bei vorkommenden Störungen beachte man folgendes.

Bei richtiger Stromarbeit müssen die Waren in kurzer Zeit verkupfert sein, und die Anoden müssen ihr Aussehen behalten. Belegen sich dagegen die Anoden mit einem grünen Schlamm von Cuprocupricyanür, bleibt die Kupferausscheidung aus oder geht sie nur langsam vonstatten und zeigt zudem der Elektrolyt eine blaue Färbung, so fehlt es an Cyankalium. Bleibt die Kupferausscheidung auch nach der Zugabe von Cyankalium aus, bedecken sich die Anoden mit einem grünen Schlamm, so ist das Bad kupferarm. Man setzt in diesem Falle Kaliumkupfercyanür hinzu, vorausgesetzt, daß eine Regenerierung des Bades überhaupt noch angezeigt erscheint. Arbeitet das Bad auch nach dem Zusatz des Kaliumkupfercyanürs träge, so gibt man einen Zusatz von Natriumsulfit mit etwas Natriumbisulfit. Tritt an der Ware eine starke Wasserstoffentwicklung auf, vollzieht sich die Verkupferung sehr langsam, blättert die Kupferschicht ab oder erscheint sie an den Rändern schwärzlich, dann arbeitet man mit einer zu hohen Spannung, oder es ist ein zu großer Überschuß von Cyankalium vorhanden. In diesem Falle verreibt man einen Teil des Bades mit Cupron, Cuprocyanür, allenfalls unter Zusatz von Natriumsulfit oder Cuprocuprisulfit, und setzt die gewonnene Lösung wieder hinzu. Möglicherweise wird eine Verdünnung des Bades unter Zusatz von Leitungssalzen nötig. Manchmal bildet sich auf den Anoden ein braunes Häutchen von Paracyan. Dieses muß auf mechanischem Wege entfernt werden.

Wannen für cyankalische Bäder. Ausgepichte Holzwannen oder Wannen aus Lärchenholz können für cyankalische Bäder keine Verwendung finden. Man muß Wannen aus Steinzeug, Granit, aus Zement (allenfalls paraffiniert), emailliertem Eisen verwenden. LANGBEIN (Handbuch 1903, 311) empfiehlt mit Celluloidauskleidung versehene Holzwannen. Auch mit Bleiblech ausgeschlagene bezeichnet er als ohne Nachteil brauchbar, da der entstehende Belag von Cyanblei in Cyankalium unlöslich ist.

Tauch- und Kontaktverfahren. Zur Verkupferung mit Kontakt kann jedes stark alkalische und wenig freies Cyankalium enthaltende Kupferbad, das auf etwa 90° erhitzt wird, Verwendung finden.

Auch das WEILsche Tartratbad, bestehend aus: *a)* 150 *g* Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat), *b)* 30 *g* Kupfervitriol, *c)* 60 *g* Ätznatron, 1 *l* Wasser, verkupfert unter Verwendung von Zink-, Alumium- oder Magnesiumkontakt. (Man löst *a* und *c* zusammen in 600 *cm*³ Wasser und setzt dann *b*, gelöst in 400 *cm*³ Wasser, zu.)

ELEKTRO-METALLURGIE M. B. H. (*D. R. P.* 127464 und 128319) will unter Verwendung eines Aluminium- oder Magnesiumkontakts mit einem Elektrolyten verkupfern, der aus 10 *g* Kupfervitriol, 12 *g* Cyankalium, 15 *g* Ätznatron, 1 *l* Wasser zusammengesetzt ist.

Billige Massenartikel verkupfert man hauchdünn in einem sauren Kupferbade, das aus

10 *g* Kupfervitriol, 10 *g* Schwefelsäure, 1 *l* Wasser

bereitet wird. Man taucht die Gegenstände ein und nimmt sie nach kürzester Zeit wieder heraus (gutes Abspülen!). Stahlfedern, Nägel, Haken und Ösen verkupfert man in einer Scheuertrommel, welche Sägespäne enthält, die mit einer Lösung von 3 *g* Kupfervitriol und 3 *g* Schwefelsäure in 1 *l* Wasser getränkt wurden.

Häufig wird die Verkupferung von Bedachungen u. dgl. aus Zink verlangt. Dies geschieht durch Anstrich mit einer Lösung von 200 *g* Kupfervitriol, 1 *l* Wasser, 400 *g* Salmiakgeist (10%ig). Die Flüssigkeit wird auf das völlig fett- und oxydfrei gemachte Blech mittels eines kräftigen Pinsels aufgetragen, worauf Nachspülung mit Wasser erfolgt.

Versilberung. Von allen Galvanoplattierarbeiten hat sich die Versilberung am längsten im Großbetrieb eingebürgert und frühzeitig populär gemacht. Die Herstellung versilberter Gebrauchsgegenstände — der sog. Chinasilber- oder Christofflewaren (versilbertes Neusilber) —, wie Tee- und Kaffeegeschirre, Eßbestecke, Schüsseln, Becher u. s. w., beschäftigt eine ausgedehnte Industrie. Die erwähnten Artikel müssen durchweg mit einer starken Silberauflage versehen sein. Man spricht in diesem Falle deshalb von einer Stark- oder Gewichtsversilberung. Nebenher wird zur Verschönerung vieler Metallgegenstände eine sog. gewöhnliche Versilberung ausgeführt. Auch die Versilberungen durch Sud-, Tauch- und Anreibeverfahren, die naturgemäß nur dünne Silberschichten erzeugen oder zur Vornahme von Reparaturarbeiten dienen, erfreuen sich einer vielseitigen Anwendung. Je nach dem Verwendungszweck werden die Bäder in bezug auf ihren Silbergehalt mehr oder minder stark angesetzt. Als Anoden benutzt man zweckmäßig solche aus etwa 1 *mm* dickem Silberblech. Zur Ersparnis an Metall wählt man die Warenoberfläche etwa 3mal so groß als die wirksame Anodenoberfläche.

Unmittelbar versilbert werden Kupfer und Kupferlegierungen (Messing, Bronze, Neusilber), während Eisen, Stahl und Nickel vorher einen Überzug von Kupfer oder Messing erhalten. Auch für Blei, Zinn, Zink und Britanniametall empfiehlt sich der gleiche Weg, wenngleich für diese Metalle Bäder für unmittelbare Versilberung in Vorschlag gebracht wurden.

Starkversilberungsbäder. 25 *g* Silber bzw. 39,35 *g* Silbernitrat als Cyansilber, 27 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser; Spannung 0,9 *V*, Stromdichte 0,3 *Amp./dm²*, Temperatur etwa 18°.

Das Cyansilber erzeugt man selbst, indem man die angegebene Menge Silbernitrat in $\frac{1}{2}$ *l* Wasser löst und hierzu eine Lösung von 15 *g* Cyankalium in $\frac{1}{2}$ *l* Wasser unter innigem Umrühren setzt, bis sich der Niederschlag im zusammengeballten Zustande abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit nahezu klar erscheint. Da das Cyankalium meist nicht 100%ig ist, wird sich noch etwas Silbernitrat in Lösung befinden. Man setzt nun vorsichtig noch etwas Cyankaliumlösung zu, solange noch eine Ausscheidung oder milchige Trübung entsteht. Ist etwas Cyankalium im Überschuß, so färbt die Flüssigkeit rotes oder violettes Lackmuspapier blau. Man setzt nun unter einem Abzug oder im Freien einige Tropfen Salpetersäure zu. (Vorsicht vor einem größeren Überschuß von Cyankalium wegen der beim Zusatz von Salpetersäure verursachten Entbindung von Blausäure.) Die Fällung mit Cyankalium wird am besten im Dunkeln bzw. bei Rotlichtbeleuchtung oder in einem braun gefärbten Glase vorgenommen, um einer Verfärbung des gefällten Cyansilbers vorzubeugen. Das gefällte Cyansilber wird durch Abheben oder Abgießen von der überstehenden wertlosen Flüssigkeit befreit, worauf man wiederholt mit Wasser auswäscht. Zu dem Niederschlag gibt man dann 27 *g* Cyankalium, gelöst in 300 *cm³* Wasser, und verdünnt die erhaltene Lösung auf 1 *l*.

Einfacher gestaltet sich die Badgewinnung, wenn man von dem im Handel erhältlichen Kaliumsilbercyanid ausgeht. Man bekommt das gleiche Bad wie oben aus: 46 *g* Kaliumsilbercyanid, 11 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser. Man hat die Salze lediglich zusammen in Wasser zu lösen.

Die für die Starkversilberung ausersehenen Gegenstände werden vorher mit der bereits bekanntgegebenen Quickbeize verquickt.

Das Silber scheidet sich an der Kathode als milchweißer Niederschlag ab, welcher noch einer Politur bedarf. Wesentlich bei der Starkversilberung erscheint eine schwache Bewegung des Elektrolyten bei der Stromarbeit, welche am einfachsten und besten in der Weise bewerkstelligt wird, daß man die Aufhängevorrichtungen für die Waren durch eine einfache Exzentervorrichtung an der einen Seite des Bades von Zeit zu Zeit hebt und senkt.

Bei der Anwendung von Silberanoden arbeiten die Silberbäder lange Zeit, ohne eines Eingriffs zu benötigen; allmählich ändern sie aber ihre Zusammensetzung, indem einerseits kleine Mengen des Metalls der Ware gelöst werden — zur tunlichsten Vermeidung dieser Erscheinung soll deshalb auch die Ware stets nur bei geschlossenem Strome in das Bad gehängt werden —, andererseits das Cyankalium teils durch das Kohlendioxyd der Luft, teils durch Nebenwirkungen des Stromes Veränderung erleidet. So entstehen im letzten Falle Ammonium- und Kaliumformiat, -acetat und -oxalat sowie vorwiegend Kaliumcarbonat. Das letztere führt allmählich zur Verdickung des Bades und zur Erzeugung unbrauchbarer Niederschläge.

Bei richtiger Stromarbeit sind die Waren nach etwa 10′ mit einem dünnen Silberhäutchen versehen, und die Anoden besitzen ein schwach graues Aussehen,

welches bei Stromunterbrechung sofort in ein weißes übergeht. Weist nach 10 währender Elektrolyse die Ware nur einen bläulich weißen Ton auf und schreitet die Metallausscheidung nur langsam fort, nehmen die Anoden eine tiefgraue bis schwärzliche Farbe an, so ist entweder die Badtemperatur zu niedrig oder es fehlt an Cyankalium. Bildet sich schon nach kürzester Zeit eine mattweiße Metallausscheidung, die schlecht haftet oder aufsteigt, entstehen dunkle Abscheidungen, versilbert sich Kupfer auch ohne Strom rasch, so deutet dies auf einen zu großen Cyankaliumgehalt hin. Zusatz von frisch gefälltem Cyansilber ist dann von Nutzen. Bilden sich fleckige oder streifige Ausscheidungen oder bleibt der Niederschlag aus, bleiben die Silberanoden weiß, so fehlt es an Silber. Es muß in diesem Falle am besten eine chemische Untersuchung ausgeführt werden, nach deren Ausfall zu entscheiden ist, ob das Bad regeneriert werden soll oder durch ein neues zu ersetzen ist. Zeigt der Silberniederschlag beim Polieren die Neigung, leicht aufzustehen, und sind krystallinische Bildungen zu beobachten, so ist Kaliumcarbonat in schädlichen Mengen vorhanden. Der Gehalt an Kaliumcarbonat muß durch Analyse festgestellt werden. Zur Entfernung empfiehlt G. BUCHNER das (sehr teuere) Bariumcyanid. Übrigens kann man die mit Cyansilber bzw. Kaliumsilbercyanid bereiteten Bäder (es ist dies ein besonderer Vorzug gegenüber den oben nicht besonders erwähnten, aus Chlorsilber hergestellten) auch mit Calciumchlorid bzw. Bariumchlorid von ihrem Carbonatgehalt befreien, ohne eine Verdickung der Bäder durch das entstehende Chlorkalium befürchten zu müssen, wenn die Regenerierung nicht zu häufig erfolgt.

Nicht selten zeigt der Silberniederschlag ein gelbes Aussehen. JORDIS (Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen, 1901, 36) nimmt an, daß es sich hierbei um die Bildung eines Subcyanids handle. Man beseitigt den Übelstand, indem man die Gegenstände entweder in eine Cyankaliumlösung eintaucht oder einige Zeit stromlos im Bade hängen läßt.

Bei der Gewichtsversilberung ist es notwendig, während der Stromarbeit die Menge des ausgeschiedenen Silbers zu bestimmen. Es dienen hierzu entweder die metallometrische Waage von BRANDELY-ROSELEUR oder die voltametrischen Waagen von PFANHAUSER (*D. R. P.* 120 843), von HELBIG (*D. R. P.* 162 591) und von PAWECK und BURSTYN (*Elektrochem. Ztschr.* 9, 183). Bei der metallometrischen Waage wird die auf der Ware niedergeschlagene Silbermenge unter Berücksichtigung des Auftriebs des Silbers in der Badflüssigkeit direkt gewogen, während bei den voltametrischen Waagen das Silber aus der Menge des Metalls berechnet wird, die sich im gleichen Stromkreis im eingeschalteten Voltameter ausscheidet. Neben diesen schon älteren Apparaten hat sich in neuerer Zeit noch der Stiazähler eingeführt. Besonders bequem ist die Verwendung der üblichen Ampèrestundenzähler, die für den vorliegenden Fall besonders geeicht sind (s. hierzu *D. R. P.* 287 338).

Bezüglich der Beschleunigung der Gewichtsversilberung unter Erhöhung des Silbergehaltes des Bades, der Temperatur und der Badbewegung s. die unter anderen von PFANHAUSER dargelegten Gesichtspunkte (Galvanotechnik 1928, 475).

Für die gewöhnliche Versilberung verwendet man Bäder mit geringerem Silbergehalt als für die Starkversilberung. Es sind Vorschriften sowohl für solche aus Chlor- und Cyansilber als auch aus Silbernitrat bekannt. Am empfehlenswertesten erscheint deren Bereitung aus Kaliumsilbercyanid nach der Formel:

20 *g* Kaliumsilbercyanid, 10 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser; Spannung 1 *V*, Stromdichte 0,3 *Amp./dm*^{2}, Temperatur 17—18°.

Wie bei den anderen Metallen, so wurde auch beim Silber eine Reihe von Sonderbädern vorgeschlagen und in brauchbarer Form von den galvanische Anlagen liefernden Firmen in den Handel gebracht.

Von den sonstigen Bädern sind noch die auch für die Versilberung hergestellten Trisalyte zu nennen, ferner das Lactatbad von JORDIS (*D. R. P.* 92132).

Es besteht aus 30—50 *g* Silbernitrat, 30—50 *g* Ammonium- oder Kaliumlactat und Ammoniak und eignet sich auch zur Gewichtsversilberung. Ein Gelbwerden des Silbers, wie es so häufig im cyankalischen Bade auftritt, wurde im Lactatbade nicht beobachtet. Spannung 1 *V*, Stromdichte 0,6 bis 0,8 *Amp./dm²*. Kathode bewegt.

Glänzende Silberniederschläge soll man nach ELKINGTON bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff erhalten. Nach den Angaben von WEISZ (Galvanoplastik 1909, 153) besteht das Bad aus:

15,6 *g* Cyansilber, 100 *g* Cyankalium, 10 *g* Schwefelkohlenstoff, 1 *l* Wasser.

KERN (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 274 [1906]) will gute Silberniederschläge durch Elektrolyse einer Silbermethylsulfatlösung von 6% Silber- und 15% Methylschwefelsäuregehalt bei einer Spannung von 0,35—0,45 *V* und einer Stromdichte von 2,2 *Amp./dm²* erhalten haben. Die Mitverwendung eines angeblich organischen Körpers, den er nicht nennt, verbessere noch die Eigenschaft des Silbers. Möglicherweise besteht dieser Körper aus Schwefelkohlenstoff; denn BETTS (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 819 [1906] aus Trans. Amer. Elec. Soc. 8, 63 [1905]) gibt an, daß dieser die Silberausscheidung aus Silbermethylsulfatlösung begünstige. KERN gibt auch an, daß man aus Silbermethylsulfatlösung durch Zusatz von 1/12000—1/15000 Gummi arabicum oder Gelatine glatte Niederschläge bekäme; das gleiche gelte für die Elektrolyse des Silberborfluorids. Nach SCHLÖTTER (Galvanostegie, I. Teil, 1910, 150) unterliegt die Methylgruppe im Verlauf der Elektrolyse der Oxydation, so daß an Stelle von Silbermethylsulfat Silbersulfat vorliegt, das zur Bildung krystallinischer Ausscheidungen Anlaß gibt. SNOWDON (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 274 [1906]) will aus Silbernitratlösungen galvanotechnisch brauchbare Niederschläge gewinnen, wenn er die Kathode bewegt und Anoden- und Kathodenraum trennt. KOELSCH (*D. R. P.* 268264) will aus saurer Lösung einen dichten Niederschlag bei Gegenwart von Superoxyden, Persulfaten und Perboraten gewinnen.

Versilberung durch Tauch-, Sud-, Kontakt- und Anreibeverfahren. Ein Bad, das sehr gute glänzende Versilberungen liefert, wird bereitet aus: 10 *g* Silbernitrat, 30 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser; Temperatur 40—50°.

Kupfer- und Messinggegenstände werden durch kurzzeitiges Eintauchen versilbert. Wenn im Laufe der Zeit der Silbersud träge arbeitet, sucht man durch Zugabe von 5 *g* Cyankalium das Bad aufzufrischen.

ROSELEUR verwendete zur Eintauchversilberung eine Lösung von Natriumsilbersulfit. ELEKTRO-METALLURGIE M. B. H. (*D. R. P.* 128318) versilbert mittels Aluminium- oder Magnesiumkontakts unter Verwendung einer Lösung von: 2 *g* Silbernitrat, 10 *g* Cyankalium, 4 *g* Ätzkali, 1 *l* Wasser. Für Eisen und Stahl verwendet sie eine warme Lösung von: 1,25 *g* Silbernitrat, 12,5 *g* Cyankalium, 25 *g* Natriumphosphat, 1 *l* Wasser.

Als Silberweißsud (gewöhnlich wird mittels einer Zinnlösung [s. Verzinnen] weiß gesotten) gibt LANGBEIN (Handbuch 1903, 453) nachfolgendes Verfahren an:

Aus einer Lösung von 25 *g* Silbernitrat fällt man mittels Salzsäure Chlorsilber, wäscht gut aus und mischt dieses mit je 1250 *g* Kochsalz und Weinstein. Die Paste wird in einem dunklen Glase aufbewahrt. Man erhitzt reines Wasser zum Kochen, gibt auf 3 *l* alsdann 2 Eßlöffel der Paste hinzu und bringt die Objekte aus Kupfer oder Messing in einem kleinen Steinzeugsieb in die Lösung. Das Weißsieden erfordert eine längere Zeit.

Zur Anreibeversilberung empfiehlt sich die Anwendung folgenden Verfahrens:

Aus 15 *g* Silbernitrat, gelöst in ¼ *l* Wasser, fällt man mit einer Lösung von 7 *g* Kochsalz in wenig Wasser Chlorsilber und rührt anhaltend bis zum Zusammenballen des Niederschlags. Man gießt die Flüssigkeit ab und verreibt den feuchten Niederschlag, allenfalls unter Zugabe von etwas Wasser, mit 20 *g* feinem Weinsteinpulver und 40 *g* Kochsalz zu der Versilberungspaste. An Stelle von Chlorsilber kann auch feinstes Silberpulver verwendet werden. Dieses erhält man in einem für den vorliegenden Zweck geeigneten Zustande durch Fällung einer Silbernitratlösung mittels Formaldehyds bei Gegenwart von Kalilauge. LANGER (*D. R. P.* 189879) empfiehlt für die Versilberung und Verzinnung eine Paste aus 5% Zinkstaub, 0,4% Chlorsilber, 12% Kochsalz, 0,9% Zinnsalz, 20% Weinstein, 51,7% Schlämmkreide. BÖLSTERLI (*D. R. P.* 173912) bereitet eine Anreibeflüssigkeit durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in einer Lösung von 1,1 *kg* Natriumthiosulfat in 10 *l* Wasser, wozu er 0,18 *kg* Ammoniak und 0,8 *kg* feine Schlämmkreide gibt. AUPHELLE & CO., TH. VERGNES und H. JULLIEN (*F. P.* 452886; *Chem.-Ztg. Repert.* **1913**, 544) empfehlen zum Anreiben ein Gemisch von 1 Tl. Silbernitrat, 2 Tl. Cyankalium und 4 Tl. Kreide bzw. eine Mischung von Magnesiumsulfat und Natriumbicarbonat. Es werden weiter Glycerin, Alkalien, Schmierseife und Englischrot verwendet. Eisen-, Blei- und Aluminiumgegenstände lassen sich damit nicht versilbern. (Die Mitverwendung von Cyankalium zur Herstellung von Anreibeversilberungen bietet nichts Neues; vor der Verwendung solcher Anreibemischungen muß aber im Hinblick auf die Giftigkeit des Cyankaliums entschieden gewarnt werden.)

Wiedergewinnung des Silbers aus ausgebrauchten Bädern. Das in nicht mehr regenerierbaren Bädern enthaltene Silber wird am einfachsten nach dem von STOCKMEIER und FLEISCHMANN (Bayer. Gewerbezeitung **3**, 284 [1890]; *Chem.-Ztg.* **16**, 1619 [1892]) für ausgebrauchte Goldlösungen ausgearbeiteten Verfahren durch Zinkstaub ausgefällt.

Vergoldung. Die Vergoldung wird entweder auf kaltem oder warmem Wege mittels äußerer Stromquellen, in seltenen Fällen durch Zinkkontakt, bei hauchdünnen Überzügen durch Sudverfahren erzeugt. Es kommen vorzugsweise Lösungen

des Komplexsalzes mit Cyankalium in Betracht; die sog. giftfreien, mit Ferrocyankalium bereiteten spielen eine Rolle bei der stellenweisen Vergoldung von Objekten, bei denen die nicht zu vergoldenden Teile mit einem Decklack versehen werden, da dieser widerstandsfähiger gegen Ferrocyankalium als gegen Cyankalium ist.

Als Anoden verwendet man solche aus Gold oder Graphit. Die früher vielfach in Gebrauch gewesenen Anoden aus Platin kommen wegen ihres hohen Preises nicht mehr zur Anwendung. Wo es angeht, wird man bei den heißen cyankalischen Bädern Goldanoden verwenden, u. zw. etwa $^1/_3$ der Größe der Ware. Die cyankalischen Goldbäder verändern sich ähnlich wie die Silberbäder; nur ist bei den Goldbädern noch zu beachten, daß trotz Verwendung von Goldanoden der Goldgehalt des Bades zu ergänzen ist, weil ihre Auflösung nicht in dem Maße erfolgt, wie Gold dem Elektrolyten entzogen wird. Kohleanoden kommen nur für kalte Bäder in Betracht sowie für die mit Ferrocyankalium bereiteten. Man hängt sie nicht direkt ins Bad, sondern in Säckchen aus einem gegen Cyankalium beständigen Fasermaterial. In dem letzteren Falle wären Goldanoden zwecklos, da sie sich im Ferrocyankaliumbade nicht lösen. Die früher vorgeschlagenen Siliciumcarbid- oder Ferrosiliciumanoden haben sich nicht eingeführt.

Wo es angeht, verwendet man heiße Goldbäder mit einer Temperatur von etwa 70° (man trage Sorge für stetigen Ersatz des verdampfenden Wassers!), weil diese mit einem geringeren Goldgehalt als die kalten angesetzt werden können und mit geringerer Badspannung arbeiten. Für die ersteren rechnet man mit 1 *g* Gold pro 1 *l*, für die letzteren mit 3,5 *g*. Gewöhnlich vergoldet man nur sehr große Gegenstände im kalten cyankalischen Goldbade.

Bäder für die Kaltvergoldung: 7,4 *g* käufliches Chlorgold (Chlorwasserstoff-Aurichlorid, $HAuCl_4 \cdot 4\,H_2O$) in Form von Knallgold (entsprechend 3,5 *g* Gold), 15 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser; Spannung 1,2 *V*, Stromdichte 0,15 *Amp./dm*². Goldanoden. Bei Kohlenanoden ist die Spannung um 1 *V* zu erhöhen.

Das Knallgold ist im trockenen Zustande ein Explosivstoff, der bereits bei der geringsten Berührung oder Erschütterung mit überaus großer Heftigkeit explodiert. Es muß deshalb stets frisch dargestellt und sofort im nassen Zustande weiter verarbeitet werden. Nach den üblichen Vorschriften löst man die angegebene Menge Chlorgold in $^1/_2$ *l* Wasser und setzt hierzu so lange Ammoniak, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert rasch ab, wäscht ohne Unterbrechung mit Wasser aus und trägt den feuchten Niederschlag in eine Lösung von 15 *g* Cyankalium in 1 *l* Wasser ein. Die Lösung kocht man bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, worauf man bis zu 1 *l* verdünnt. ROSELEUR hat unter Umgehung des Knallgoldes die Herstellung eines Bades angegeben, das auf 10 *g* Gold als Chlorgold 20 *g* Cyankalium in 1 *l* Wasser enthält. Die Erzeugung des Bades zeichnet sich durch Einfachheit aus, die Schönheit des aus diesem Bade niedergeschlagenen Goldes reicht aber nicht an die des aus dem vorangehenden Elektrolyten gewonnenen heran.

Man umgeht die Darstellung des Knallgoldes, wenn man das Gold anodisch in Cyankalium auflöst. Man verwendet möglichst große Goldbleche als Anode, Platin- oder Golddraht als Kathode und eine 10%ige, 70° warme Cyankaliumlösung als Elektrolyt. Man löst so viel Gold auf, daß 20 *g* auf 100 *g* Cyankalium und 1 *l* Wasser kommen. Die erhaltene Lösung verdünnt man entsprechend, je nachdem sie zur kalten oder warmen Vergoldung dienen soll. Für gewöhnlich wird das vorliegende Verfahren bei der Bereitung der Goldbäder in der leonischen Industrie eingehalten. Bei der Auflösung des Goldes treten große Mengen des giftig wirkenden Dicyans auf; der Vorgang muß deshalb unter einem gut ziehenden Abzug vorgenommen werden. Zu beachten ist, daß zur Auflösung nur ein völlig natriumfreies Cyankalium Verwendung finden darf, andernfalls scheidet sich schwer lösliches Natriumaurocyanür entweder pulverig oder feinkrystallinisch an der Anode aus und verhindert die Goldauflösung.

Mit Ferrocyankalium erzeugt man folgendes Bad: 3 *g* käufl. Chlorgold, 15 *g* Ferrocyankalium, 15 *g* Kaliumcarbonat, 1 *l* Wasser; Spannung 2 *V*, Stromdichte 0,1 *Amp./dm*², Anoden Kohle.

Bäder für die Warmvergoldung. Hierzu empfiehlt sich vor allem die Benutzung eines Bades, das Gold durch anodische Auflösung enthält und durch Verdünnung erzeugt wurde, so daß es auf 1 *l* Wasser 1 *g* Gold enthält.

ROSELEUR empfiehlt zur warmen Vergoldung: *a)* 2 *g* käufl. Chlorgold, *b)* 2 *g* Cyankalium, *c)* 10 *g* Natriumsulfit (nach LANGBEIN besser 15 *g*) *d)* 60 *g* Dinatriumphosphat, 1 *l* Wasser.

Man löst *b, c, d* zusammen in $^3/_4$ *l* Wasser und gibt hierzu das Chlorwasserstoff-Goldchlorid, gelöst in $^1/_4$ *l* Wasser. Soll das Bad zur direkten Vergoldung von Stahl und Eisen dienen, so nimmt man 1 *g* Cyankalium weniger.

Auch die schon mehrfach genannten Trisalyte werden bei der Warmvergoldung verwendet. Die Badtemperatur soll 50–70° betragen. Das Bad soll enthalten: bei Starkvergoldung: 30–35 *g* Goldtrisalyt $Au_2(CN)_2 \cdot 2\,KCN \cdot K_2SO_3$, 30 *g* Cyankalium, 100 *g* Natriumphosphat, chemisch rein,

10 *l* destilliertes oder abgekochtes Wasser; bei Schwachvergoldung: 20 *g* Goldtrisalyt, 30 *g* Cyankalium, 125 *g* Natriumphosphat, 10 *l* Wasser.

Die auf galvanischem Wege erzeugten Goldausscheidungen zeigen die reine gelbe Goldfarbe, vorausgesetzt, daß die Bäder nicht mit Kupfer oder Silber verunreinigt sind. In diesem Falle bekommt man rot- bzw. grünstichige Goldfärbungen, bei Anwesenheit beider Metalle Rosafärbungen. Solche Färbungen werden nicht selten ausdrücklich gewünscht, und man setzt dann den Goldbädern die erwähnten Metalle am besten in Form der Kaliummetallcyanide zu. Aus LANGBEINS (Handbuch 1903, 390) Versuchen geht hervor, daß zur Erzielung eines schönen Rotgoldes ein Verhältnis von 20% Kupfer vom Gewicht des im Bade enthaltenen Goldes das geeignetste ist. Bei 10% bekommt man ein leichtes Rotgold. Zur Erzielung einer grünstichigen Vergoldung ist außer der Beigabe von Kaliumsilbercyanid zum Goldbade eine recht genaue Regulierung des Stromes nötig; denn bei zu schwachem Strom fällt zu viel Silber aus, und die Vergoldung schimmert ins Weißliche, während ein zu starker Strom die gelbe Goldfarbe in den Vordergrund treten läßt. Noch schwieriger gestalten sich die Verhältnisse zur Erzielung brauchbarer Rosafärbungen, bei denen die Anwesenheit von Kaliumcupro- und Kaliumsilbercyanid im Goldbade nötig erscheint. Man bedient sich zur Ausführung solcher Färbungen fast durchweg der warmen Goldbäder. Empfehlenswert ist es auch für die Rotvergoldung, Gegenstände aus Kupfer bzw. mit verkupferter Oberfläche zu verwenden, während man für die „Grün"-Vergoldung zweckmäßig die Gegenstände vorher mit einer schwachen grünstichigen Vermessingung versieht.

Für die Grünvergoldung wird ein Verhältnis von 1 Tl. Silber zu 3 Tl. Gold empfohlen (Journ. für Goldschmiedekunst 1908, 10, nach SCHLÖTTER, Handbuch 1910, 182). Das Niederschlagen soll in einem Bade von 21—27° erfolgen. Es soll mit einer Platin- oder Kohleanode oder mit einer 25% Silber enthaltenden Goldanode gearbeitet werden.

Als Badzusammensetzung wird angegeben: 5,1 *g* Gold als Chlorgold, 1,7 *g* Silber als Chlorsilber, 19 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser.

Empfehlenswert dürfte für solche Bäder die Verwendung von Goldlösungen sein, die durch anodische Auflösung von Gold mit einem Gehalt von 25% Silber bzw. 20% Kupfer erhalten wurden. Dunkelgrüne Goldüberzüge erhält man bei der Mitverwendung von Arsen in Form von Kaliumarsenit (wie vorhergehend). Auf 1 *l* Goldbad gibt man 3 *g* der Arseniklösung hinzu; zu große Mengen erzeugen Schwarzfärbungen.

Die Kaliumarsenitlösung erzeugt man indessen nicht in der Weise, wie dies in der angezogenen Literaturstelle angegeben ist, sondern folgendermaßen: Man stellt sich eine hochkonzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd durch Auflösen von 5 *g* Ätzkali in 5 cm^3 Wasser her. In diese trägt man 3 *g* Arsenik ein, der sich beim Erwärmen rasch löst. Die Lösung verdünnt man auf 1 *l*.

Sudvergoldung. Diese wird nur auf kleinen Gegenständen aus Kupfer und seinen Legierungen angewendet. Die Vergoldung fällt nur hauchdünn aus.

Als Bad empfiehlt sich folgendes: *a)* 0,6 *g* käufl. Chlorgold, *b)* 6 *g* Dinatriumphosphat, *c)* 1 *g* Natriumhydroxyd, *d)* 3 *g* Natriumsulfit, *e)* 10 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser. Man löst *b, c, d, e* zusammen in $^1/_4$ *l* Wasser und gibt *a*, gelöst in $^1/_4$ *l* Wasser, hinzu und verdünnt hierauf auf 1 *l*. Der Sud wird bis nahezu Kochtemperatur erhitzt.

Um Vergoldungen durch Eintauchen oder Bepinseln auf Gegenständen aus Nickel, Eisen und Silber hervorzubringen, verwendet GÖTTIG (*D. R. P.* 134 428) Lösungen von Chlorgold, Schwefelnatrium, Natriumthioarseniat oder Rhodanverbindungen unter Mitverwendung von Alkohol oder Oxalsäure (bei Rhodansalzen).

Der Vergoldung leonischer Drähte dienen Sonderapparate, bei denen der Draht durch das Bad und die Vor- und Nachbehandlungseinrichtungen kontinuierlich durchgezogen wird.

Wiedergewinnung des Goldes aus ausgebrauchten Bädern u. s. w. Man fällt das Gold mit Zinkstaub nach dem bei Versilberung angegebenen Verfahren von STOCKMEIER und FLEISCHMANN.

Verzinnung. Die elektrolytische Verzinnung hat vor der Feuerverzinnung den Vorteil einer genauen Überwachung der aufzubringenden Zinnmenge. Eine einwandfreie Verzinnung auf elektrolytischem Wege ist teilweise mit Schwierigkeiten verknüpft, trotz zahlreicher Bädervorschriften aus alter und neuer Zeit. Im Gegensatz zur Feuerverzinnung, die sofort einen glänzenden Überzug liefert, hat der galvanische Niederschlag eine stumpfe, mattweiße Farbe, so daß, z. B. bei Blechen, vielfach eine Nachbehandlung (Kratzen u. s. w.) zum Zwecke des Glänzens nötig ist.

Für die Verzinnung werden zahlreiche, teils saure, teils alkalische Bäder vorgeschlagen. Es soll hier nur eine kleine Auswahl Berücksichtigung finden.

Bad von ELSNER-PFANHAUSER (*Chem.-Ztg.* **17**, 1697 [1893]): 40 *g* Zinnchlorür geschm., 50 *g* Ätznatron, 10 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser; Spannung 3,5 *V*, Stromdichte 0,1 *Amp./dm*², Anoden aus Zinnplatten. Man löst das Zinnchlorür in 1/2 *l* kaltem luftfreien Wasser und gießt es in die kalte Lösung des Ätznatrons in 1/4 *l* Wasser. Man setzt dann die Cyankaliummenge, gelöst in 1/4 *l* Wasser, zu.

Nach ROSELEUR wird ein Zinnbad hergestellt aus: 17,5 *g* geschm. Zinnchlorür, 35 *g* Natriumpyrophosphat, 1 *l* Wasser; Spannung 1,25 *V*, Stromdichte 0,25 *Amp./dm*².

JORDIS (*D. R. P.* 92132) gibt an, daß sich aus den Lactatbädern Zinn schön ausscheiden lasse. Alkalisulfostannatlösungen unter Zusatz von Alkali verwendet FISCHER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **42**, 363). STEINER (*D. R. P.* 193 528) benutzt solche unter Beigabe von Natriumsulfit, NEUMANN (*D. R. P.* 198 289) setzt Natriumhydroxyd zu.

MATUSCHEK (*D. R. P.* 244 567) schlägt Bäder aus Pinksalz und Ammoniumoxalat unter Zusatz von Eichenrindengerbsäure vor; außerdem setzt er noch Natriumphosphat, Natriumfluorsilicat, Kieselfluorwasserstoffsäure oder statt des vorletzten Körpers ein Gemisch von Borax und Kieselfluorwasserstoffsäure zu. HOLLIS (*A. P.* 916 155; *Ztschr. Elektrochem.* **15**, 613 [1909]) empfiehlt als Verzinnungsbad, besonders für Eisenbleche, wässerige Lösungen von kieselfluorwasserstoffsaurem Zinn, denen er zweckmäßig noch kolloidale Substanzen zugibt. FEITH (*D. R. P.* 205 051) will tadellose Verzinnungen besonders bei stark profilierten Gegenständen dadurch erzielen, daß er den üblichen Zinnbädern einen Cadmiumzusatz gibt (0,3–0,6 *g* Cadmiumchlorid auf 10–20 *g* Zinnsalz in 1 *l* Bad). Über oxalathaltige Bäder s. *D. R. P.* 457 874.

SCHLÖTTER (Galvanostegie, I. Teil, 1910, 205) gibt an, daß er einen Elektrolyten aufgefunden habe, der Zinn quantitativ bei 0,5–1 *V* Spannung und 1,5 *Amp./dm*² Stromdichte abscheiden lasse. Im Gegensatz zu allen anderen Elektrolyten gingen die Anoden glatt in Lösung. Nähere Angaben werden nicht gemacht. Nach dem *D. R. P.* 299 791 von SCHLÖTTER soll erst im alkalischen Bade vorverzinnt und im sauren Bade nachverzinkt werden. Ein *D. R. P.* 364 110 schützt die Anwendung dieses Verfahrens auf Kupferwaren, die später zur Isolierung mit einem nichtleitenden schwefelabgebenden Körper überzogen werden sollen. Weiterhin wird die Verwendung säureradikalfreier Stannatlösungen, die in der Hauptsache nur Kaliumhydroxyd enthalten (*D. R. P.* 299 794), und der Zusatz von Kolloiden zu alkalimetall- und ammoniumfreien, sauren, einfachen Zinnsalzlösungen geschützt. Nach ROCKSCH wird sauren, Natriumpyrophosphat enthaltenden Bädern pyrophosphorsaures Aluminium zugesetzt (*D. R. P.* 359 803), nach *D. R. P.* 369 085 den jeweils geeigneten Zinnbädern ganz allgemein Anilin sowie dessen Salze oder Derivate.

Dem Nachglätten von Zinniederschlägen dienen die *D. R. P.* 267 375 und 315 713. Nach THIEL werden teilweise zu verzinnende Gegenstände zunächst feuerverzinnt; dann wird der entbehrliche Teil des Niederschlags galvanisch fortgeätzt. Ähnlich wie bei der Verzinkung schlagen PFANHAUSER und FISCHER (*D. R. P.* 171 034) auch Verzinnungen durch Elektrolyse eines geschmolzenen Zinnsalzes vor.

Hier seien folgende Verfahren angeführt:

Die Zinnbäder der heutigen Technik sind zumeist alkalischer Natur. Diese Bäder haben gegenüber den sauren Bädern bessere Streukraft und liefern gleichmäßigere Niederschläge. Siehe hierüber die kritischen Betrachtungen von PROCTOR (Metal. Ind. New York. 24, 502/3 [1926]).

PROCTOR empfiehlt ein Bad folgender Zusammensetzung: Natriumstannat 210 *g/l*, Stannihydroxyd 15 *g/l*, pulv. Weizenstärke 0,9 *g/l*. Badtemperatur 71–82°, Stromdichte 2,5–4 *Amp./dm*², 4–6 *V*. Anoden: zu 7 Tl. Zinnanoden und 3 Tl. Eisenanoden.

Über dieses und andere amerikanische Zinnbäder und Badzusätze siehe die ziemlich ausführliche Literatur, z. B. *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **23**, 199 [1913]; **26**, 133 [1914]; **29**, 405 [1916]; **33**, 155 [1918]; **38**, 135, 187 [1920].

Als Anoden der üblichen Bäder dienen gegossene Feinzinnplatten.

Verzinnung durch Kontakt und Sud.

Mittels Aluminium- oder Magnesiumkontakts verwendet die ELEKTRO-METALLURGIE M. B. H. (*D. R. P.* 128 318) nachfolgenden Elektrolyten zur Verzinnung: 3 *g* Zinnchlorür, 5 *g* Ätznatron, 4 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser. Mit dem Zinnsud von ROSELEUR, bestehend aus: 15 *g* Ammoniumalaun, 2,5 *g* Zinnchlorür, 1 *l* Wasser, kann man Gegenstände aus Kupfer und seinen Legierungen, Eisen und Zink verzinnen. Recht gute Resultate liefert auch der HILLERsche Zinnsud mit Zinkkontakt: 30 *g* Zinnchlorür, kryst., 60 *g* Ätznatron, 1 *l* Wasser.

Man löst sowohl das Zinnchlorür als auch das Ätznatron für sich in je $^1/_2$ *l* Wasser. Sobald die Ätznatronlösung erkaltet ist, gießt man in sie die Zinnlösung. Man trägt in die Flüssigkeit Zinnabfälle, Zinngranalien od. dgl. ein, gibt alsdann die zu verzinnenden Gegenstände hinzu und erhitzt zum Kochen. Rührt man dann mit einem Zinkstab, so tritt augenblickliche Verzinnung ein.

Der einfachste Zinnsud — Weißsud —, welcher vorzugsweise zur Verzinnung von Haken, Ösen, Stecknadeln u. dgl. Verwendung findet, wird folgendermaßen ausgeführt:

42,5 *g* Weinstein werden in 1 *l* kochendem Wasser gelöst. Man gibt unter stetem Kochen und Erneuern des verdampfenden Wassers Zinngranalien, Stanniol u. dgl. hinzu. Die Kochdauer wird auf $^1/_2$—1 h ausgedehnt. Die Zinngranalien oder Stanniolabfälle müssen durch vorherige Behandlung mit Alkalilauge peinlich entfettet worden sein. Gibt man nun die zu verzinnenden Gegenstände in den Sud, erhitzt erneut zum Kochen und berührt dann die Gegenstände mit einem reinen Zinkstab, so tritt sofortige Verzinnung ein.

Besonders zur Ausführung kleiner Reparaturarbeiten empfiehlt sich das Verfahren von STOLBA. Man taucht einen Schwamm in eine Lösung von 50 *g* Zinnchlorür und 10 *g* Weinstein in 1 *l* Wasser und hierauf in Zinkstaub und überfährt damit die zu verzinnenden Gegenstände. Man taucht abwechselnd in die Zinnlösung und den Zinkstaub.

Verbleiung. Mit den besonders in der älteren Literatur bekanntgegebenen, aus Bleioxyd, Bleiacetat und Alkalien, aus Bleinitrat und Bleiäthylsulfat hergestellten Bädern gelingt es nicht, einigermaßen dickere Bleiausscheidungen frei von Schwammbildungen oder krystallinischen Ausscheidungen zu gewinnen.

Fast allen Bädern müssen zur Erzielung glatter Niederschläge Kolloide, z. B. Gelatine, zugesetzt werden.

PFANHAUSER (Galvanotechnik 1910, 598) empfiehlt 2 Bleibäder mit 4,6 *V* bzw. 1,7 *V* Spannung und 15 *Amp./dm*^{2} bzw. 5 *Amp./dm*^{2}, welche gestatten, Schichten bis zu 10 *mm* Dicke ohne Schwammbildung herzustellen. Angaben über die Zusammensetzung macht der Autor nicht. Auch SCHLÖTTER (Galvanostegie, I. Teil, 1910, 201) weist auf einen von ihm ausfindig gemachten Elektrolyten hin, der Blei bei 1 *V* Spannung und 6 *Amp./dm*^{2} Stromdichte, wobei die Bleianoden glatt in Lösung gehen, in homogener und biegsamer Form auszuscheiden gestattet. Die Bewegung des Elektrolyten wird als vorteilhaft bezeichnet.

Die SCHLÖTTERschen, schon beim Zinn erwähnten Bäder nach *D. R. P.* 267 375 und 315 713 sind auch für Verbleiung gedacht. Nach *D. R. P.* 310 176 wird erst im Sud- oder Kontaktbad leicht verbleit. Zur Hauptverbleiung dienen Strombäder.

Für die Technik von Wichtigkeit geworden sind die kieselfluorwasserstoffsauren sowie die allerdings teureren borfluorwasserstoffsauren und überchlorsauren Bäder. Hiervon hat BETTS (*D. R. P.* 198 288) die Verwendung der Bleisalze der Kiesel- und Borfluorwasserstoffsäure, ferner der Sulfosäuren der Fett- und aromatischen Reihe, wie z. B. Benzolmono- und disulfosäure, Methyl- und Äthylschwefelsäure, empfohlen. Durch Zugabe reduzierend wirkender Stoffe soll die Bildung eines dichten Niederschlags erzielt werden. Dies trifft vornehmlich für die Mitverwendung von Gelatine zu, von der 1 Tl. auf 5000 Tl. des Elektrolyten zu verwenden ist. Als Stromdichte wird 1—2 *Amp./dm*^{2} bei 0,15—0,35 *V* Spannung für die Bäder angegeben. Der Elektrolyt, der ursprünglich nur der technischen Bleiraffination diente, wurde von SENN (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 229 [1905]) auf seine Verwendung für galvanische Zwecke geprüft.

Nach ihm gelingt es, das Blei in zusammenhängenden Platten zu erhalten, wenn nachfolgende Voraussetzungen erfüllt werden: Gehalt an freier Kieselfluorwasserstoffsäure etwa 11%, Metallgehalt 4—8% Blei, Gelatinezusatz 0,1 *g* für 1 *l*, Stromdichte 0,5—1 *Amp./dm*^{2}.

Die Darstellung des Bleifluorsilicats nimmt SENN folgendermaßen vor: Der von *Merck* bezogenen 32,5%igen Kieselfluorwasserstoffsäure wird mit Bleiweiß von 83,98% Bleioxyd zunächst die Flußsäure durch Fällung entzogen. Die Säure wird dann auf 19,2% verdünnt. Man neutralisiert dann mit Bleiweiß, wobei in dem Maße, wie die Wasserstoffionenkonzentration sinkt, durch hydrolytische und Dissoziationsvorgänge geringe Mengen von Bleifluorid und Kieselsäure ausfallen.

Die Abscheidung des Bleies aus überchlorsaurer Lösung war schon früher von der SIEMENS & HALSKE A. G. vorgeschlagen worden. Später wurde das Verfahren von MATHERS besonders für galvanische Zwecke empfohlen und untersucht (*Trans. Amer. elektrochem. Soc.* **17**, 261 [1910]; *Chem.-Ztg.* **34**, 1316, 1350 [1910]). Die Neigung zur Bildung von verästelten Auswüchsen verhinderte

er durch die Mitverwendung von Kolloiden. Er gewann die Bleiperchloratlösung durch Verreiben von festem Natriumperchlorat mit *konz.* Salzsäure, Abfiltrieren vom Chlornatrium und Erhitzung des Filtrats auf 135° zur Vertreibung der Salzsäure. Die Salzsäure muß völlig verjagt sein, da sie und daraus gebildetes Bleichlorid die Güte des Niederschlags beeinträchtigen würden. Die Überchlorsäure wird mit Bleioxyd neutralisiert. Der Elektrolyt soll 5% Blei neben 2—5% freier Überchlorsäure und 0,05% Pepton enthalten.

Die LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE A. G. (*D. R. P.* 203 100) geben ein Verfahren zur rostsicheren Plattierung von Eisen und Stahl an, indem sie die Gegenstände zunächst verbleien, dann einen Zinkniederschlag aufbringen und durch Erhitzen einen Teil des Zinks dem Blei einverleiben (nach REICH nimmt Blei 1,3—1,5%, nach ROSE 1,6%, nach KARSTEN 2,5% Zink auf). Das zinkhaltige Blei besitzt das Potential des Zinks und erteilt dem Eisen die gleiche Schutzwirkung wie das aufsitzende Zink. Gegenüber dem Verfahren, zuerst zu verzinken und dann zu verbleien, hat das vorliegende den Vorzug, die weichere Bleischicht durch den härteren Zinküberzug vor mechanischen Verletzungen zu schützen.

Im weiteren Sinne gehören hierher auch die anodischen Bleisuperoxydabscheidungen, z. B. nach MELLQUIST (*D. R. P.* 423 058), die teils dem Schutze, teils der Färbung von Metalloberflächen, z. B. Eisen, dienen.

Radioaktive Metallüberzüge stellt die Fabrik chemischer Präparate von Dr. STHAMER VORM. STHAMER, NOACK & Co. her (*Chem.-Ztg.* 28, 108 [1904]; *E. P* 20 922), indem sie die bei der Behandlung von Pechblende mit Schwefelsäure ausfallenden Rückstände in geeigneter Weise auslaugt und die gewonnenen Lösungen auf Wismutkathoden unter Verwendung von Anoden aus Graphit oder sonstigen geeigneten Materialien elektrolytisch niederschlägt. Übrigens wird das radioaktive Metall durch Wismut auch ohne äußere Stromquelle ausgeschieden.

Arsenniederschläge. Diese sollen hier des Zusammenhangs wegen Erwähnung finden, da sie in erster Linie der „Metallfärbung" dienen (s. d.). Der Arsenniederschlag ähnelt in seinem Aussehen dem des „alt" gemachten Silbers. Um einer Oxydation vorzubeugen (Entstehung von Arsenik!), muß der aus dem Bade kommende Niederschlag aufs peinlichste ausgewaschen werden (anfangs unter Verwendung schwach essigsaurer Bäder) und dann mit einem elastischen Schutzlack (keinem Celluloidlack!) überzogen werden.

PFANHAUSER (Galvanotechnik 1928, 645/646) empfiehlt folgendes Bad: 100 *g* arsenige Säure, 30 *g* calc. Soda, 10 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser; Spannung von 2,5 *V*, Stromdichte 0,4 *Amp./dm²*. Kohleanoden von doppelter Größe der Warenfläche.

PFANHAUSER weist darauf hin, daß die Auflösung der arsenigen Säure Schwierigkeiten macht und man deshalb unter Rühren so lange zu kochen hat, bis vollständige Lösung eintritt. (Wenn die arsenige Säure zu Natriummetarsenit gelöst werden soll, ist die angegebene Menge Soda zu gering; denn die Berechnung erfordert 54 *g*. Es wird also wohl auch das Cyankalium herangezogen werden, wobei Blausäureentwicklung auftritt. Es wäre deshalb besser, folgendermaßen zu verfahren: 57 *g* reines Ätzkali löst man in 57 *g* Wasser. In diese stark *konz.* Lösung trägt man die arsenige Säure ein und erhitzt; sie löst sich dann verhältnismäßig rasch auf. Nach dem Erkalten setzt man das in Wasser gelöste Cyankalium zu — vorausgesetzt, daß der Zusatz noch nötig erscheint — und verdünnt auf 1 *l*.)

Antimonniederschläge. Auch von diesen kann gesagt werden, daß sie hauptsächlich den Zweck der Metallfärbung verfolgen. (Das auf elektrolytischem Wege erhältliche „explosive" Antimon soll hier keine Berücksichtigung finden.)

PFANHAUSER (*Chem.-Ztg.* 17, 1697 [1893]) empfiehlt als Bad: 50 *g* SCHLIPPEsches Salz (Natriumthioantimoniat), 1 *l* Wasser.

PFANHAUSER (Galvanotechnik 1928, 644) empfiehlt noch die Mitverwendung von 10 *g* calcinierter Soda. Spannung für Kupfer und Messing 1,85 *V*, Zink 3,15 *V*, Eisen 2,65 *V*, Stromdichte 0,35 *Amp/dm²*. Als Anoden werden in Rohseide eingenähte Kohlenanoden von doppelter Größe als die Ware angegeben. Das Bad entwickelt Schwefelwasserstoff, und man muß deshalb unter einem gut ziehenden Abzug elektrolysieren.

LANGBEIN (Handbuch 1903, 428) empfiehlt als Bad: 125 *g* Pottasche, 60 *g* Schwefelantimon, pulverisiert, 1 *l* Wasser. Man löst die angegebene Menge Pottasche in der 5fachen Wassermenge, erhitzt zum Kochen und trägt unter ständigem Erhitzen das Schwefelantimon bis zur völligen Lösung ein. Dann verdünnt man auf 1 *l*. Als Anoden werden gegossene Antimonplatten verwendet.

JORDIS (*D. R. P.* 92132) erhält auf geschmirgelten Flächen, namentlich von Kupfer, sehr dicke Antimonabscheidungen von heller Metallfarbe und schönem Metallglanz aus einem mit Antimonchlorür und Natriumlactat hergestellten Bade.

KERN (*Ztschr. Elektrochem.* 12, 274 [1906]) gibt an, daß sich aus Antimonfluorürlösungen glatte Antimonniederschläge gewinnen lassen. Siehe ferner die *D. R. P.* 265 551 und 272 763.

Wismutüberzüge erhält man nach dem gleichen Autor (daselbst) durch Elektrolyse einer Wismutmethylsulfatlösung ohne Mitverwendung eines organischen Hilfsstoffs. S. ferner die Herstellung von Überzügen ohne äußere Stromquelle nach *D. R. P.* 302 816.

Molybdän-, Wolfram- und Uranabscheidungen werden von der WOLFRAM-LAMPEN A. G. nach den Gesichtspunkten ihres *D. R. P.* 237 014 gewonnen.

Chromüberzüge. Als eines der jüngsten Verfahren der Galvanostegie hat die Verchromung in den letzten Jahren große Verbreitung gefunden. Zunächst ist es der ins Bläuliche gehende Glanz, welcher dem Metall neben dem Nickel eine zumindest gleichwertige oder überlegene Stellung verschafft. Die Vorzüge des Chromüberzuges liegen ferner in seiner Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse, die durch seine hohe Beständigkeit gegen chemische Angriffe bedingt ist (Angriff nur durch Chlorionen bzw. salzsäurehaltige Lösungen und heiße Schwefelsäure), in seiner Temperaturbeständigkeit (*Schmelzp.* 1580^0, Anlauftemperatur 600^0) und in seiner Härte. Hierdurch hat sich die Verchromung ein großes Anwendungsgebiet erschlossen (SIEMENS-Zeitschrift, Juli 1928). Diese Anwendungsmöglichkeiten lassen sich in die Hochglanz-Verchromung (hauptsächlich für Gegenstände des täglichen Gebrauches) und in die Matt-Verchromung (zumeist angewandt für technische Zwecke) gliedern.

Die ersten Versuche, Chrom elektrolytisch abzuscheiden, gehen auf BUNSEN um das Jahr 1854 zurück. Ein technisch brauchbares Verfahren wurde jedoch erst durch die Arbeiten der letzten 15 Jahre entwickelt. Diese Arbeiten wurden, unabhängig voneinander, teils in Amerika, teils in Europa, unter anderem in Deutschland, vorgenommen und sind hier unter anderem an die Namen GRUBE, LIEBREICH u. a. geknüpft[1].

Für die Zwecke der Verchromung wurden zahlreiche Patente entnommen, welche in der folgenden Aufstellung, ohne auf alle Einzelheiten der Ansprüche einzugehen, nur in den wichtigsten Punkten charakterisiert werden sollen.

D. R. P. 66099: PLACET u. BONNET. Konstanthaltung des Chromgehaltes, Zugabe von Leitsalzen (Alkali- oder Erdalkali-Sulfat oder -Chlorid u. s. w.). Zusatz organischer Stoffe (Gummi, Dextrin).

D. R. P. 221 472: SALZER. Bad von Chromsäure und Chromoxyd im Gewichtsverhältnis zwischen 2:1 und 1:1. Möglichst Konstanthaltung dieses Verhältnisses. Nach *Zus. P.* 225 769: Zugabe eines einfachen Chromsalzes, z. B. Chromsulfat oder Chromchlorid, zu diesem Gemisch.

D. R. P. 237 014: WOLFRAM-LAMPEN A. G. Badlösung aus Chromchlorid in leitenden organischen Flüssigkeiten, vorzugsweise Aceton.

D. R. P. 390 271: LIEBREICH. Chromabscheidung aus Alkalichromitlösungen oder Lösungsgemischen von Alkalichromiten mit anderen Verbindungen, wobei die Lösung durch Zugabe alkalischer Lauge zu den Lösungen der Chromsalze dargestellt wird.

D. R. P. 398 054: LIEBREICH. Chromabscheidung aus Lösungen von 3- und 2wertigen Oxyden oder einem gleichwertigen Produkt, die man bei der Elektrolyse von Chromsäure oder chromsauren Salzen als Abscheidungsprodukte vor dem Eintritt der Metallabscheidungen erhält, und die Chromsäure oder Chromate nur in geringfügigen Mengen enthalten. Durch *Zus. P.* 406 665, 406 666 und 461 987 werden weitere Einzelheiten der Herstellung u. dgl. geschützt.

D. R. P. 401 779: LIEBREICH. Verchromung der Innenfläche von Hohlkörpern, die wechselnden Temperaturen ausgesetzt sind, unter Aufbringung eines elektrolytischen Überzuges von rostsicheren Legierungen von Eisen mit Chrom.

D. R. P. 422 461: WOLFF. Verwendung von Anoden aus durch Pressen oder Sintern hergestelltem Chrompulver.

D. R. P. 430 953: VERCHROMUNGSANLAGEN M. B. H. Bei Erzeugung glänzender Chromniederschläge werden die Waren nach dem Herausnehmen aus dem Bade oder Umhängen vor dem Wiedereinhängen auf die Temperatur des Chrombades erwärmt.

D. R. P. 433 037: LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE A. G. Vor der Aufbringung festhaftender Chromüberzüge auf Eisen und Stahl werden 2 Schichten aufgetragen, von denen die zweite Cadmium, die erste ein mit diesem unterhalb der Schmelztemperatur sich leicht legierendes Metall, z. B. Zink, Zinn od. dgl., ist.

---

[1] Eine übersichtliche Darstellung dieser Entwicklungsarbeiten findet sich unter anderem in H. E. HARING und W. P. BURROWS, Bureau of Standards, Technologic. Paper Nr. 346, sowie R. SCHNEIDEWIND, Bureau of Standards, Engineering Research Bulletin Nr. 8, 1927 und Nr. 10, 1928. Die letzte Arbeit enthält unter anderem eine übersichtliche Zusammenstellung aller in- und ausländischen Arbeiten bis 1928.

D. R. P. 440 196: SIEMENS & HALSKE A. G. Zur Konstanthaltung der Zusammensetzung des Elektrolyten dient Chrompulver, das mit der Anode in leitender Verbindung steht. Die Art dieses Pulvers wird näher festgelegt.

D. R. P. 440 612: SIEMENS & HALSKE A. G. Verchromung unter Verwendung einer vorher aufzubringenden Zwischenschicht, deren Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten des Chroms und demjenigen des darunter liegenden Metalles liegt.

D. R. P. 442 581: LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE A. G. Zum Absaugen von Gasen und Dämpfen von den Oberflächen der Bäder dienen längliche, über den gasentwickelnden Elektrodenreihen angeordnete Kammern, die mit Durchbrechungen versehen sind, die oberhalb des Flüssigkeitsspiegels liegen. Die Kammern dienen zugleich als Träger der Stromleitungsschienen.

D. R. P. 444 345: SIEMENS & HALSKE A. G. Erzeugung von Überzügen auf rohrförmigen Hohlkörpern im feststehenden Elektrolyseur, wobei eine ständig in den Elektrolyten tauchende Anodenanordnung senkrecht an der zu überziehenden Fläche entlang bewegt wird.

D. R. P. 447 653: VEREINIGTE ELEKTROCHEMISCHE FABRIKEN DR. OSKAR HAHN. Verchromung in Bädern, die durch Behandlung der Lösungen von Chromsäure und Chromaten durch hochstufige Oxydationsmittel von Art des Wasserstoffsuperoxydes oder Permanganats entstehen. Hierbei können auch Chromsalze zugegen sein, die entweder vor oder nach dem Oxydationsmittel zugesetzt werden.

D. R. P. 448 526: ELEKTROCHROM-GESELLSCHAFT M. B. H. Darstellung einer zur elektrolytischen Abscheidung von metallischem Chrom geeigneten Lösung dadurch, daß Chromsäure mit einem Gehalt von nicht mehr als 1,2% freier fremder Säure, bezogen auf die Menge des Chromsäureanhydrids, kathodisch in wässeriger Lösung reduziert wird. Hierbei wird die Kathodenstromdichte so gehalten, daß sich noch kein metallisches Chrom abscheiden läßt.

D. R. P. 452 595: LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE A. G. Die Gegenstände erhalten vor der Verchromung einen dünnen Überzug aus Edelmetallen, z. B. Silber, Gold, Quecksilber.

D. R. P. 453 104: STUDIEN-GESELLSCHAFT FÜR WIRTSCHAFT UND INDUSTRIE M. B. H. Chrombad aus Chromborfluorid und Chromsulfat in allen Mischungsverhältnissen. Zur Aufrechterhaltung des Säuregehaltes wird Borfluorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure zugesetzt.

D. R. P. 454 168: GRUBE. Abscheidung von Chrom in dicken Schichten, aus Lösungen, die gleichzeitig Chromtrioxyd, Chromoxyd und fremde Säuren in solchen Konzentrationen enthalten, daß das Verhältnis des Chromtrioxydes zu Chromoxyd plus fremde Säuren größer als 2 ist. Hierbei soll das Konzentrationsverhältnis des Chromoxydes zur fremden Säure so gewählt werden, daß nach Neutralisierung der letzteren noch Chromoxyd im Überschuß verbleibt.

D. R. P. 458 632: ELEKTROCHROM-GES. M. B. H. Aufbringen einer Zwischenschicht aus Cadmium oder Blei oder Zink vor der Verchromung.

D. R. P. 467 025: WÜRKER. Chrombad aus reiner Chromsäure, welche kleine Mengen Erdalkalimetall- oder Schwermetallverbindungen (mit Ausnahme chromhaltiger Verbindungen) enthält, insbesondere Verbindungen der starken Säuren, die sich bei der Chromsäure-Elektrolyse nicht oder höchstens in Spuren mit abscheiden.

D. R. P. 472 157: SCHMIDT. Chromabscheidung aus einer Borverbindungen enthaltenden feuerflüssigen Schmelze.

D. R. P. 472 937: STONE & CO. LTD. Verfahren zur Innenverchromung von Rohren. Letztere werden in einem Rahmen gehalten. Die biegsamen Anoden hält man durch axiale Spannung in der Achse des Rohres. Die Rohre werden in einem Abstand von den Rohrenden oder dazwischen gefaßt, so daß alle weiteren Einrichtungen zur Abstandsregelung wegfallen.

D. R. P. 473 458: GLASFABRIK A. G. BROCKWITZ. Verchromung der Formen oder Formenwerkzeuge für Preßglasherstellung.

D. R. P. 474 311: SIEMENS & HALSKE A. G. Darstellung von Chromüberzügen unter Verwendung einer feuerflüssigen silicathaltigen Schmelze.

D. R. P. 476 264: STEINHORST. Beseitigung des Wasserstoffgehaltes von Chromüberzügen durch Vorbehandlung der Waren in ozonhaltiger Atmosphäre oder Einleitung von Ozon in das Bad während der Verchromung.

D. R. P. 474 627: POETZSCH. Halter für zu verchromende Waren, welche infolge federnder Kontaktteile ein Verschieben der Waren in der Aufhängevorrichtung ermöglichen.

D. R. P. 478 769: SIEMENS & HALSKE A. G. Aufbringen von Chromüberzügen auf große Gegenstände. Die Enden von Gefäßen werden mit Ansätzen versehen, die später wieder entfernt werden. Die Anode wird an der zu verchromenden Fläche entlang geführt, wobei bei Hohlkörpern dieser gleichzeitig als Behälter dient.

D. R. P. 407 719: SCHWARTZ. Verchromung von Aluminium-Spritzgußformen.

Für die heutige Praxis der Verchromung kommt in erster Linie die Verwendung einer wässerigen Lösung des 6wertigen Chromes, u. zw. der Chromsäure, in Mengen von 200—500 *g/l* in Frage. Diese Lösung enthält gewisse Mengen Schwefelsäure und noch fallweise weitere Zusätze.

Infolge der stark oxydierenden Wirkung der Chromsäure scheiden Wannen aus organischen Stoffen, Holz u. s. w. aus. Die heutige Praxis arbeitet, von der gelegentlichen Verwendung von Steinzeugwannen in kleinsten Anlagen abgesehen, mit Eisenwannen. Diese sind gegen den Angriff von Fremdsäuren innen entweder durch Glasplatten oder durch Bleiblech geschützt. Da die anodische Stromausbeute größer ist als die kathodische, sich also der Elektrolyt sehr rasch an Chrom

anreichern würde, arbeitet man mit unlöslichen Anoden aus Blei oder Bleilegierungen und setzt dem Bade von Zeit zu Zeit chromsäurehaltiges Verstärkersalz zu. Bestimmung des Zeitpunktes für Zusätze mit dem Aräometer. Eisenanoden wurden vorgeschlagen, bieten jedoch die Gefahr einer Verunreinigung des Elektrolyten durch kleine Eisenmengen, welche allmählich die Erzielung glänzender Überzüge unterbinden. In Anbetracht seines verhältnismäßig unedlen Potentials muß man, um nicht nur Wasserstoff an der Kathode abzuscheiden, mit entsprechend hoher Spannung bzw. Stromdichte arbeiten. Stromdichte des heutigen Verfahrens, von Sonderzwecken abgesehen, durchschnittlich 1000 *Amp./m*², Badspannung bis 6 *V.* Badtemperatur bei Hochglanzverchromung wahlweise 42—45°, bei Mattverchromung Zimmertemperatur. Durchschnittliche Verchromungsdauer bei Gegenständen des täglichen Gebrauches 10′, Schichtdicke 1—2 μ. Stromausbeute der Chromabscheidung je nach Arbeitsweise 10—20%. Es findet also neben der Chromabscheidung stets lebhafte Wasserstoffentwicklung statt. Die hierdurch entstehenden Chromsäurenebel, die beim Einatmen zu schweren Verletzungen der Nasenschleimhaut und sogar zur Durchfressung der Nasenscheidewand führen können, müssen abgesaugt werden. Man kann zu diesem Zwecke entweder rohrförmige Warenträger mit Schlitzen wählen oder legt oben um das Bad herum einen ringförmigen Kasten, der am oberen inneren Rande längliche Absaugeschlitze trägt (Abb. 256). Durch diese Anordnung läßt sich in den heutigen Verchromungsanlagen eine Schädigung des Bedienungspersonals der Bäder mit Sicherheit vermeiden (s. auch: „Die Umschau", 1928, Nr. 53). Zur Absaugung dient ein besonderer Exhaustor.

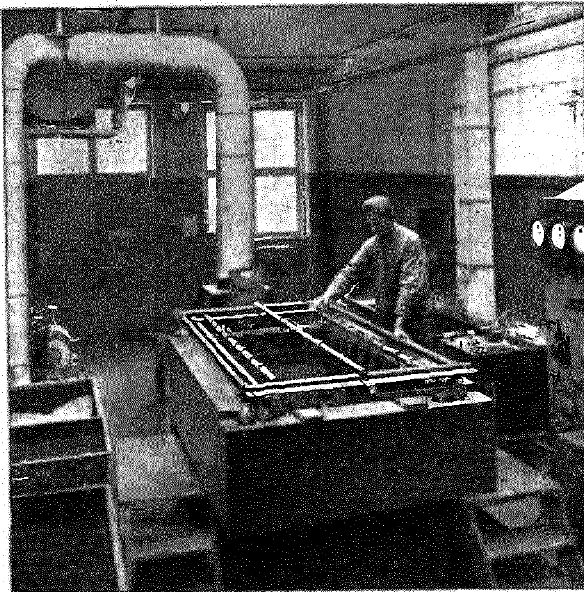


Abb. 256. Modernes Verchromungsbad der Siemens & Halske A. G.

Wie bei allen Metallen, lassen sich auch beim Chrom glänzende Niederschläge nur auf entsprechend vorpolierten Flächen erzielen. Sind fallweise Teile des Chromniederschlages, z. B. an den Kanten, nachzupolieren, so verwendet man eine Sonderpolierpaste, die grünes Chromoxyd enthält. Mehr als bei jeder anderen Galvanisierung ist bei der Verchromung auf eine peinlich genau gereinigte und besonders entfettete Oberfläche zu achten. Während sich Nickel und Nickellegierungen (Neusilber) direkt verchromen lassen, läuft man bei Kupfer und seinen Legierungen, ferner bei sonstigen Metallen, besonders bei Hochglanzverchromung Gefahr, daß nach einer gewissen Zeit der Niederschlag vom Grundmetall sich ablöst. Hiergegen hat sich die Verwendung einer Nickelzwischenschicht (s. das obige *D. R. P.* 440 612) als vorteilhaft erwiesen. Diese Erkenntnis wurde, unabhängig voneinander, sowohl in Amerika als auch in Deutschland gewonnen (sog. Nickelchromverfahren). Eisen und Stahl werden zweckmäßig vor der Vernicklung verkupfert. Um ein Aufstehen der Chromniederschläge zu verhindern, sind weiterhin die Arbeitsbedingungen bei der Vorvernicklung durch Wahl von Badspannung, Badzusammensetzung u. s. w. auf die Erzielung eines möglichst wasserstoffarmen Nickelniederschlages zu richten.

Diese Arbeitsweise gilt für alle Teile, wo die Verchromung als Schutz gegen atmosphärische Einflüsse, besonders als Hochglanzverchromung dient. Für die meisten technischen Zwecke, wo nur der Schutz gegen thermische Beanspruchung (z. B. Preßglasformen, Bleigießformen u. s. w.), ferner die Härte (Druckplatten) ausgenutzt wird, genügt die bei Zimmertemperatur auszuführende Mattverchromung. Dies gilt auch für alle weiteren Fälle, in denen ein Korrosionsschutz der Innenfläche, z. B. bei Rohren, Kesseln u. s. w., verlangt wird[1].

Die zunächst aussichtsreich erscheinende Verchromung unter Verwendung eines schmelzflüssigen Elektrolyten hat bisher zu keinem technisch brauchbaren Ergebnis geführt.

Verplatinierung. Die elektrolytische Abscheidung des Platins, dessen ausgedehnter Verwendung der Preis des Metalls entgegensteht, bedient man sich beim Überziehen von Instrumententeilen, Schmucksachen u. dgl. in beschränktem Umfange.

Das auch heute noch beste Bad ist dasjenige, das von BÖTTGER-LANGBEIN (Handbuch **1903**, 402) in Vorschlag gebracht wurde:

100 *g* Citronensäure, 15 *g* Chlorwasserstoff-Platinchlorid, käufl. Platinchlorid (als Platinsalmiak), 57 *g* Ätznatron (rein), 5 *g* Chlorammonium, 1 *l* Wasser. Man löst die Citronensäure in $^1/_4$ *l* Wasser und setzt das Ätznatron, gelöst in $^1/_2$ *l* Wasser, zu. Vorher hat man sich durch Fällung des Chlorwasserstoff-Platinchlorids ($H_2PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$) mit einer Chlorammoniumlösung Platinsalmiak erzeugt, indem man das Platinsalz in *konz.* Lösung mit einer solchen von Chlorammonium so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. In die kochend heiße, mit Ätznatron neutralisierte Citronensäurelösung trägt man den Platinsalmiak ein und gibt nachher noch 5 *g* Chlorammonium hinzu. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 1 *l*.

Das Bad wird 80—90° warm verwendet. Anoden aus Platin. Diese werden nicht gelöst; das Bad muß also stetig regeneriert werden. Spannung 5—6 *V*. Kupfer und Messing werden direkt platiniert; andere Metalle muß man zuvor verkupfern. Während der Elektrolyse müssen an den Elektroden kräftige Gasentwicklungen auftreten; Ware und Anode müssen einander bis auf 1 *cm* genähert werden.

Über weitere Vorschriften für Platinbäder s. PFANHAUSER (Galvanotechnik 1928, 548); JORDIS (*D. R. P.* 92132); CAUGHEY und PATTEN (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **1909**, 15, 523, und **1910**, 17, 275, durch FÖRSTER, Jahresber. in *Ztschr. Elektrochem.* **18**, 297 [1912]).

Platinsud. Nach FEHLING kann man aus einem kochenden Bade aus 10 *g* käufl. Platinchlorid, 200 *g* Kochsalz, etwas Natronlauge, 1 *l* Wasser mittels Zinkkontakts Platin ausscheiden.

Wiedergewinnung des Platins aus ausgebrauchten Bädern. Nach dem Verfahren von STOCKMEIER-FLEISCHMANN kann man ähnlich wie aus den Silber- und Goldbädern auch aus solchen von Platin das letztere mittels Zinkstaubs ausfällen.

Palladiumbad. PILET empfiehlt als Bad:

5 *g* Palladiumchlorür, 50 *g* Ammoniumphosphat, 250 *g* Natriumphosphat, 2,5 *g* Benzoesäure, 1 *l* Wasser.

Nach BERTRAND soll Palladium aus einer Ammoniumpalladiumchloridlösung bei einer Spannung von 5—6 *V* erhalten werden.

Iridium- und Rhodiumniederschläge lassen sich analog den Palladiumbädern herstellen.

Elektroplattierung des Aluminiums. Obwohl nicht wenige Vorschriften zur Ausscheidung von Aluminium aus wässeriger Lösung, besonders in Form von Legierungen, bekanntgegeben wurden, so steht doch fest, daß diese Angaben auf Täuschungen beruhen. Aber auch die Abscheidung von anderen Metallen in festhaftender Form auf Aluminium ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, so daß eine besondere Besprechung der bekanntgewordenen Arbeitsweisen angezeigt erscheint. Diese sind in überaus großer Zahl veröffentlicht worden. Die geeignete Vorbehandlung des Aluminiums ist für das Haften von metallischen Niederschlägen eine Hauptbedingung. — Selbst anscheinend blankes Aluminium enthält Spuren von aufgelagertem Aluminiumoxyd, dessen Entfernung mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist. So erscheinen von vornherein alle Vorschriften, welche

[1] Weitere Einzelheiten s. unter anderen W. PFANHAUSER, Galvanotechnik 1928, 574—619; W. PFANHAUSER, Das Verchromungsverfahren. 1926.

eine Behandlung des Aluminiums mit Quecksilbersalzen vorsehen, als bedenklich; denn das entstehende Aluminiumamalgam zersetzt sich augenblicklich unter Abscheidung von Quecksilber in Aluminiumhydroxyd und Wasserstoff. So weist auch PFANHAUSER (Galvanotechnik 1928, 648) darauf hin, daß nach dem NEESENschen Verfahren (s. später), das sich anfangs einer ganz besonderen Beachtung erfreute, zwar recht gut aussehende Niederschläge auf Aluminium erhältlich sind, die sich sogar kratzen und polieren lassen, daß diese aber nach mehreren Wochen Blasenbildungen zeigen.

Die wichtigsten Verfahren der Aluminiumgalvanisierung sind, im Grunde genommen, zumeist Verfahren einer geeigneten Vorbehandlung. Von den Vorschlägen zur Vorbehandlung bzw. Elektroplattierung des Aluminiums seien folgende erwähnt.

Die ersten Mitteilungen über die Verkupferung des Aluminiums machte die ALUMINIUM-INDUSTRIE A. G., Neuhausen, in einer bei ihrer Betriebseröffnung verfaßten umfangreichen Abhandlung über Aluminium. Es wird eine mit Salpetersäure versetzte Lösung von Kupfervitriol (100 *g* Kupfervitriol, 80 *g* Salpetersäure [36° *Bé*], 1 *l* Wasser) oder ein mit Ammoniak versetztes cyankalisches Kupferbad als Elektrolyt empfohlen. Vorbehandlung durch kurzzeitiges Eintauchen in kalte 10%ige Natronlauge bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung, nachfolgendes Eintauchen in 1–2%ige Flußsäure ist hier nötig. Der nach dem Neuhausener Verfahren erzeugte Kupferniederschlag steht leicht auf, besonders wenn noch eine zweite Metallschicht niedergeschlagen werden soll. – NEESEN (*D. R. P.* 72773, unter dem Namen DENNSTEDT patentiert) reinigt das Metall zunächst mit heißer Salpetersäure und taucht es dann in 15–25° warme *konz.* Kalilauge, bis Gasentwicklung eintritt, worauf er die abgeschleuderten, aber nicht abgespülten Gegenstände in ein cyankalisches Silberbad bringt, wodurch diese sofort versilbert werden. – WEGNER und GÜHRS (*D. R. P.* 70268) tauchen das Aluminium in eine Essigsäure, Cupri- und Ferriacetat sowie Ammoniumchlorid enthaltende Lösung, in der Schwefel suspendiert ist, worauf mit einer weichen Messingbürste bearbeitet wird, bis sich eine die Poren füllende Metallschicht bildet. – Nach der Angabe der DEUTSCH-ÖSTERREICHISCHEN MANNESMANN-WERKE (*D. R. P.* 71384) sollen Aluminiumgegenstände in einem Elektrolyten von Natriumzinkat verzinkt oder durch eine Lösung von Kupfervitriol und Kaliumchlorat bzw. Kupferchloridlösung verkupfert oder durch Eisenchloridlösung verstählt werden. Auch durch Aufbrennen einer Mischung von Terpentinöl, Bleiborat und Kupferoxyd oder einer solchen von Uranoxyd und Goldchlorid bzw. Uranoxyd und Silbernitrat mit Schwefel, Dammarharz und Terpentinöl sollen metallische Auflagen, die allenfalls weiter elektroplattiert werden können, erhältlich sein. Endlich wird auch eine mit Silbernitrat, Citronensäure, Calcium- oder Strontiumchlorid versetzte Kollodiumlösung für den gleichen Zweck empfohlen. – NAUHARDT (*D. R. P.* 100 786 und 101 628) führt die Unmöglichkeit, das Aluminium in den üblichen Silberbädern versilbern zu können, auf die Gegenwart des überschüssigen Cyankaliums zurück und ersetzt dieses demgemäß durch Ammoniumphosphat. Werden die entsprechenden Doppelcyanide des Kupfers und Nickels neben Ammoniumphosphat in erwärmter Lösung als Elektrolyte verwendet, so soll auch die direkte Verkupferung und Vernicklung des Aluminiums gelingen. LANSEIGNE und LE BLANC (*Elektrochem. Ztschr.* 1899, 5, und Bayr. Ind. u. Gew. Bl. 1899, 85, N. F. 31, 316) schlagen natriumphosphathaltige Kupfer- und Silberbäder (vom Nickelbad kann man absehen) vor. MIES (*D. R. P.* 113 816 und 123 443) kocht mit angesäuerten Lösungen von Magnesiumsulfat und Dinatriumphosphat oder mit Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen, welche in der angesäuerten Phosphatlösung löslich sind und Aluminium angreifen, wie z. B. Ferrichlorid, wäscht ab und elektrolysiert dann mit oder ohne äußere Stromquelle. BETTS (*D. R. P.* 125 674) bringt Aluminium mit einem geschmolzenen Salz des Überzugsmetalls so lange in Berührung, bis dessen Zersetzung eingetreten ist, allenfalls unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes. CASSIN (*D. R. P.* 133 351) behandelt mit Benzin, Terpentinöl oder ähnlichen Entfettungsmitteln, schleift mit Bimssteinpulver und beizt in einer Lösung von 1 Tl. Cyankalium in 30 Tl. Wasser. BURGESS und HAMBUECHEN (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 225 [1905]) beizen zunächst mit Flußsäure bis zum Rauhwerden und dann mit einer Mischung aus 100 Tl. *konz.* Schwefelsäure und 75 Tl. *konz.* Salpetersäure. Hierauf wollen sie in einem Zinkbade von bekannter Zusammensetzung, das außer Zink- und Aluminiumsulfat 1% Flußsäure oder die äquimolekulare Menge Fluorkalium enthält, bei 15° während 10–15′ bei einer Stromdichte von 10–20 *Amp.* auf 9,3 *dm*² verzinken. SZARVASY (*Ztschr. Elektrochem.* **16**, 739 [1910]) empfiehlt zur Elektrolysierung die Verwendung der wasserfreien methylalkoholischen Lösungen von Kupfer- und Nickelchlorid. MIX & GENEST (*D. R. P.* 236 244, 237 805, 238 406) wollen die für die Elektroplattierung hinderliche Oxydschicht des Aluminiums dadurch entfernen, daß sie es nach gründlicher Entfettung in erhitzte Halogenwasserstoffsäuren tauchen, denen zur Abschwächung der sonst stürmisch verlaufenden Reaktion Äthylalkohol oder auch mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, organische Oxysäuren, auch Gelatine, zugefügt werden. Auch Salze, die das gleiche Anion wie die angewendete Säure besitzen, leisten die gleiche Arbeit. Die gleiche Firma (*D. R. P.* 237 529) will auch eine kathodische Reinigung des Aluminiums in einem Elektrolyten aus Natriumortho- und pyrophosphat, Pottasche und Glycerin erreichen. Als Zwischenbad für eine geeignete Elektroplattierung empfiehlt die ALUMINIUM-GALVANISIERUNGS-GESELLSCHAFT M. B. H. (*D. R. P.* 242 142) die Vorbehandlung der entfetteten Gegenstände während 2′ in einem Bade aus 40 *g* Kaliumkupfercyanür, 5 *g* Kaliumzinkcyanid, 80 *g* Ätznatron, 20 *g* Natriumbisulfit, 5 *g* Salpetersäure, 5 *g* Jodkalium. Spannung 3,5 *V*. Ähnliches will RÜMPLER (*A. P.* 992 600 durch *Ztschr. Elektrochem.* **17**, 940 [1911]) durch ein Bad aus Kaliumkupfercyanür, Cyankalium, Natriumsulfat, Natriumchlorid und Natrium-

carbonat erhalten. E. und O. BECKER (*A. P.* 1 014 560 durch *Ztschr. Elektrochem.* 18, 264 [1912]) tauchen die Gegenstände wiederholt in eine heiße Lösung von Cyankalium und Ammoniak und hierauf in eine Weinsäurelösung.

THE HARVAY ELEKTRO-CHEMICAL COMPAGNIE LIMITED (*D. R. P.* 251 057) bringt die entfetteten Gegenstände zunächst in 2%ige Salpetersäure und hierauf in die Lösung eines Metallfluorids (Zinn, Nickel, Silber, Zink, Cadmium u. s. w.), die gleichzeitig Dikaliumtartrat oder ein anderes weinsaures Salz enthält. Man kann die Lösung auch unter Stromzuführung auf das Aluminium wirken lassen. BURKERT (*D. R. P.* 246 682) verwendet eine Lösung von 300 *g* Ferri- oder Wolfram-, Mangan-, Kobaltchlorid und 150 *g* Königswasser aus 70 Tl. Salz- und 30 Tl. Salpetersäure in 1 *l* Wasser. Ein Zusatz von Flußsäure beschleunigt die Wirkung der Beize.

Nach PFANHAUSER (Galvanotechnik 1928, 649) hat WOGRINZ im Laboratorium der LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE ein verläßlich arbeitendes Vernicklungsbad für gut entfettetes und gereinigtes Aluminium ausgearbeitet. Das Bad arbeitet bei 18—20° mit Stromdichten von 9,5 *Amp./dm*² und einer Spannung von 2—3 *V*. Die Vernicklung ist wunderbar weiß, und man erhält bei einer Arbeitsdauer von ½—1 h einen festhaftenden polierfähigen Überzug. Auf die Vernicklung kann dann jedes andere Metall niedergeschlagen werden. Über die Zusammensetzung des Bades liegen keine Mitteilungen vor.

Nach *D. R. P.* 418 923 der gleichen Firma wird unter 25° bei 3—5 *Amp./dm*² ununterbrochen bis zur gewünschten Schichtdicke unter gleichzeitiger Bewegung zwischen Aluminiumgegenstand und Badflüssigkeit vernickelt.

Nach CANAC (*D. R. P.* 276 257) werden die Waren zunächst mit alkalischen Laugen und dann mit Säuren, vorzugsweise Salzsäure, behandelt. Dem sauren Bade werden Eisenfeilspäne bzw. Eisenchlorür zugesetzt. LAUBE (*D. R. P.* 415 304) schlägt die Behandlung in einer heißen wässerigen Lösung von Chloriden und Sulfaten, z. B. Chlorammonium und Zinksulfat, und eine weitere Behandlung mit *konz.* Salpetersäure vor. Dann schließen sich eine Verzinkung und Vernicklung an. Nach FOERSTER (*D. R. P.* 408 408) erhält das Aluminium zunächst einen Spritzmetallüberzug oder (*D. R. P.* 408 547) einen aufgewalzten Überzug von Zink, Kupfer od. dgl. JIROTKA (*D. R. P.* 471 054) galvanisiert das Aluminium nach Vorbehandlung in salpetersauren Bädern gemäß *D. R. P.* 469 534 und *D. R. P.* 471 053. Die LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE (*D. R. P.* 461 201) versehen die Oberflächen von Leichtmetall mit Bolzen, Nieten oder Schrauben aus einem anderen als dem Niederschlagsmetall. An diesen haftet der Niederschlag besonders fest. In ähnlicher Weise werden solche als Haftstellen wirkende Körper in die Gießformen des zu gießenden Leichtmetalls eingelegt (*D. R. P.* 465 538).

Auf die Verfahren, welche Quecksilbersalze in Anwendung bringen, so von WEGNER (*D. R. P.* 65839), OPPERMANN (*D. R. P.* 82423), RYAN (*D. R. P.* 116 319), LEGATE (*Ztschr. Elektrochem* 7, 569 [1901]; *A. P.* 641 709), LOEB (*A. P.* 630 246; *Chem.-Ztg.* 25, 46 [1901]) sei verwiesen. Hervorgehoben sei, daß sowohl RYAN als auch LEGATE besonders die Wirkung der Phosphorsäure als Beizsäure für Aluminium loben. WEIL und LEVY (*Ztschr. Elektrochem.* 5, 141 [1899]) haben für die Elektroplattierung des Aluminiums Zusätze von Brenzcatechin u. s. w., auch von Oxalsäure, WEIL, QUINTAINE und LEPSCH (daselbst S. 143) Zusatz von Zucker empfohlen.

Diese Vorschläge mögen als Beispiel dafür dienen, von wie vielen Seiten aus man an das Problem der Galvanisierung des Aluminiums, insbesondere der Vernickelung, herangetreten ist und welche Schwierigkeiten sich ihr entgegenstellten. Ganz allgemein können wir heute den Weg zur Erreichung des Zieles in 4 wichtige Abschnitte gliedern, d. h. die Entfettung der Oberfläche (z. B. elektrolytisch), die sich anschließende Beizung in einem Säurebade (Salpetersäure, Flußsäure u. s. w.), die kurze weitere Behandlung nach einem Tauchverfahren und schließlich die eigentliche Galvanisierung, sei es, daß man hierbei direkt vernickelt, sei es, daß man vorher vermessingt. Diese einzelnen Stufen werden in den verschiedenen Betrieben unterschiedlich behandelt.

Bei der Besprechung der Verfahren von MIES sowie BETTS (s. o.) ist bereits angedeutet, daß die Metallausscheidung auf Aluminium auch ohne äußere Stromquelle erreicht werden kann. So ist eine Reihe von Tauch- und Anreibeverfahren im Gebrauch.

COEHN (*Elektrochem. Ztschr.* 15, 88 [1894]) erzielt eine Verkupferung durch Eintauchen der gebeizten Aluminiumgegenstände in eine alkoholische Kupferchloridlösung (1 Tl. Kupferchlorid, 10 Tl. Alkohol). GÖTTIG (*B.* 27, 1824 [1894]) erhält auf Aluminium dünne Überzüge, die sich in elektrolytischen Bädern leicht verstärken lassen, wenn man Metallsalzlösungen, welche sonst keine Zersetzung durch Aluminium erleiden, auf diesem Metall mit einem Körper verreibt, so daß das Reibmittel mit der Metallsalzlösung und dem Aluminium eine galvanische Kette bildet, dergestalt, daß das Aluminium dabei negativ elektrisch erregt wird. Auf diese Weise erzielt GÖTTIG eine Verkupferung des Aluminiums durch Kupfersulfatlösung beim Verreiben mit Zinnpulver, eine Verzinnung durch Aufreiben von Diammoniumzinnchlorür mit einer Messingbürste. (Verwendet man eine Kupferbürste, so verzinnt sich die Bürste.) SETLIK (*Chem.-Ztg.* 25, 46 [1901]) empfiehlt hierzu eine Lösung von Kaliumkupferoxalat. Der gleiche Autor gibt auch an, daß man eine Verkupferung des Aluminiums durch Kochen mit einer schwachsauren Lösung von Kupferlactat erzielt. Der Niederschlag haftet gut; doch darf man nicht zu lange kochen. Vor allem betont der Autor die

Notwendigkeit der peinlichen Reinigung des Aluminiums (Vorbeizen mit 10%iger Natronlauge, darauffolgendes Eintauchen in ein Gemisch von 2 Tl. Schwefelsäure [66° *Bé.*], 1 Tl. Salpetersäure [36° *Bé.*], endlich einige Sekunden langes Behandeln mit 5%iger Fluß- oder Salzsäure[1]).

MARGOT (*Ztschr. Elektrochem.* **1895/96**, 606 und **1896/97**, 27) beizt mit Alkalicarbonatlösung vor und mit warmer, $1^1/_2$%iger Salzsäure nach. Ohne gründlich abzuwaschen, wird in eine mäßig *konz.* Kupfersulfatlösung getaucht. Ist die Kupferabscheidung erfolgt, so muß nunmehr Sorge getragen werden, daß die von der Beize anhaftende Salzsäure und das gebildete Aluminiumchlorid völlig entfernt werden, bevor die Verstärkung im Kupferbade erfolgt. Das oberflächliche Anhaften von Aluminiumchlorid nach der Beize mit Salzsäure befähigt das Aluminium, sich rasch mit Kupfer in der Kupfersulfatlösung zu bedecken.

ROMAGE (*E. P.* 8401) überzieht heißgemachtes Aluminium mit einer leicht schmelzenden Legierung von Zinn, Zink, Cadmium. WEIL und LEVY (*D. R. P.* 100 889) wollen dunkle Kobalt- und Nickelüberzüge durch Eintauchen in ammoniakalische Lösungen von Kobalt- und Nickelsalzen erzielen. SETLIK gibt an, daß es ihm nicht gelungen sei, brauchbare Resultate zu erhalten.

Erzeugung von Legierungen auf elektrolytischem Wege. Durch geeignete Wahl der Badzusammensetzung und der elektrolytischen Fällungsbedingungen können mehrere Metalle gleichzeitig und gleichmäßig in Form von Legierungen abgeschieden werden.

Vermessingen. Von den auf galvanischem Wege erzeugten Legierungen erfreut sich das Messing der weitesten Verbreitung. Gerne werden auch Gegenstände vor der Vernicklung einer Vermessingung unterzogen, da jene auf einem Messinguntergrund am schönsten erscheint. Auch für die Vergoldung ist die Messingunterlage von Vorteil. Es gelingt, Messingausscheidungen von grünlicher, gelber und rotgelber (Tombak-) Farbe zu erzeugen. Nach FÖRSTER (Elektrochemie wäss. Lös. **1922**, 496) liegt zwar das zur Zinkabscheidung notwendige Potential nicht unerheblich höher als das bei gleicher Stromdichte und gleichem Cyankaliumüberschuß zur Abscheidung des Kupfers erforderliche, aber doch nahe genug an diesem, daß das Kupfer infolge einer großen Legierungsneigung zu Zink depolarisierend auf die Zinkabscheidung wirkt, so daß aus einer gleichzeitig Kupfer und Zink enthaltenden Cyankaliumlösung beide Metalle zusammen bei den zur Kupferabscheidung erforderlichen Potentialen ausgeschieden werden.

Messingbäder. Nach ROSELEUR: *a)* 15 *g* Kupfervitriol, *b)* 15 *g* Zinkvitriol, *c)* 60 *g* Krystallsoda, *d)* 20 *g* Natriumbisulfit, *e)* 20 *g* Cyankalium, *f)* 0,2 *g* Arsenik, 1 *l* Wasser, Spannung 3 *V*, Stromdichte 0,3 *Amp./dm²*. Man löst *a* und *b* zusammen in einer beliebigen Wassermenge und setzt 40 *g* Krystallsoda, gelöst in Wasser, zu. Den entstehenden Niederschlag filtriert man ab. Die restierenden 20 *g* Krystallsoda löst man zusammen mit Natriumbisulfit in $^1/_2$ *l* Wasser, trägt nachher das Cyankalium und hierauf den Niederschlag von Kupfer- und Zinkhydroxydcarbonat ein. Man verdünnt schließlich auf 1 *l* und gibt den Arsenik zu. (Man löst 1 *g* Ätzkali in 1 *cm³* Wasser und trägt in die konzentrierte Kalilösung Arsenik ein. Diese Lösung setzt man hinzu.) Das Bad muß abgekocht werden.

LANGBEINS Bad unter Verwendung von Cuprocuprisulfit: *a)* 16 *g* Zinkvitriol, *b)* 20 *g* Krystallsoda, *c)* 12 *g* Natriumbisulfit, *d)* 15 *g* calc. Soda, *e)* 30 *g* Cyankalium, *f)* 9 *g* Cuprocuprisulfit, 1 *l* Wasser. Man stellt sich zunächst aus *a* und *b* einen Niederschlag von Zinkhydroxydcarbonat her. Dann löst man *c* und *d* zusammen in $^1/_2$ *l* Wasser, trägt hierauf das Cyankalium ein und gibt schließlich das Zinkhydroxyd und Cuprocuprisulfit hinzu. Spannung 2,8 *V*, Stromdichte 0,3 *Amp./dm²*.

In ähnlicher Weise, wie bereits bei Verkupferung beschrieben wurde, läßt sich auch aus Cupron unter Mitverwendung von Zinkhydroxydcarbonat ein Messingbad herstellen. Durch Elektrolyse gemischter Kupfer- und Zinklactatlösungen lassen sich nach JORDIS Vermessingungen erzielen.

Am einfachsten gestaltet sich aber zweifellos deren Erzeugung unter Verwendung der Alkalimetallcyanide nach der Angabe von PFANHAUSER, bei welchen auch jedes nachfolgende Abkochen oder Durcharbeiten mittels des Stromes wegfällt.

Die Zusammensetzung ist folgende (*Chem.-Ztg.* **16**, 1619 [1892]): 20 *g* Kaliumkupfercyanür, 20 *g* Kaliumzinkcyanid, 1 *g* Cyankalium, 14 *g* calc. Soda, 20 *g* wasserfreies Natriumsulfat, 20 *g* Natriumbisulfit, 2 *g* Chlorammonium, 1 *l* Wasser. Spannung 2,5 *V* für Eisen, 3 *V* für Zink, Stromdichte 0,3 *Amp./dm²*. Als Anoden verwendet man durchweg starke (5 *mm* dicke) Messinggußanoden aus 2 Tl. Kupfer, 1 Tl. Zink.

Das Abkochen der Messingbäder will PETERS (*Ztschr. Elektrochem.* **5**, 372 [1899]) durch Zugabe von 4 *g* Zinnchlorür pro 1 *l* Bad vermeiden. Der entstehende Niederschlag soll in Suspension gehalten werden, wodurch sofort eine tadellose Messingausscheidung erfolgt. SPITZER (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 364 [1905]) hat auf Grund seiner Studien über das elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink

[1] Wenn beim Walzen des Aluminiums mineralölhaltige Materialien benutzt wurden, ist eine nebenhergehende Entfettung mit Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen u. s. w. nötig.

gegenüber ihren cyankalischen Lösungen Leitsätze aufgestellt, aus denen hervorgeht, daß die Farbe der Vermessingung mit der Stromdichte wechselt. Sie geht von 0,1 – 1 *Amp./dm*² von Gelbrot über Gelb nach Grüngelb über. Weitere Erhöhung der Stromdichte gibt wiederum rötliche Niederschläge. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen steht mit der Farbe in keinem direkten Zusammenhang. Der Zinkgehalt nimmt mit steigender Stromdichte nur für das Intervall 0,1 – 0,3 *Amp./dm*² zu. Nimmt man die Farbe als Kriterium an, so steigt bis zu 1 *Amp./dm*² die Farbe immer mehr nach Gelbgrün zu. Durch Erhöhung des Zinkgehalts des Elektrolyten auf Kosten des Kupfers kann eine mäßige Erhöhung des Zinkgehalts des Niederschlags erreicht werden. Erhöhung des Cyankaliumüberschusses bewirkt ein beträchtliches Sinken der Stromausbeute.

Man wählt bei Messingbädern die Anoden größer als die Warenfläche; trotzdem muß eine ständige Regenerierung der Messingbäder stattfinden, da die anodische Auflösung des Messings sich nicht im gleichen Maße wie die kathodische Abscheidung vollzieht. Zu bemerken ist folgendes: Erscheint die Messingausscheidung nicht oder nur sehr langsam, tritt an der Kathode keine oder nur eine schwache Gasentwicklung auf (der Vermessingungsprozeß vollzieht sich unter bemerkenswerter Gasentwicklung), bildet sich ferner eine stärkere Abscheidung von grünem Cupricuprocyanür, so fehlt es an Cyankalium. Tritt auch nach Zugabe von solchem keine Metallabscheidung ein, so ist das Bad metallarm; man gibt dann gleiche Teile von Kaliumkupfercyanür und Dikaliumzinkcyanid hinzu. Tritt an der Kathode eine lebhafte Gasentwicklung auf, ist aber die Messingabscheidung mäßig und zeigt sie die Tendenz zum Aufstehen, dann ist die Cyankaliummenge zu groß. Man verreibt alsdann Cuprocuprisulfit oder Cupron oder Cuprocyanid zusammen mit Cyanzink mit einem Teil der Badflüssigkeit und trägt die Mischung ein. Bei der Verwendung von Cuprocuprisulfit ist die Mitbenutzung von Natriumsulfit, bei Cupron die von Natriumbisulfit empfehlenswert.

Unter Verwendung von Trisalyten wird folgendes Bad vorgeschlagen: 6 *kg* Kupfertrisalyt, 3 *kg* Zinktrisalyt, 100 *l* Wasser, 200 – 500 *g* Ammoniak.

Vermessingen durch Kontakt. Unter Anwendung von Aluminium- oder Magnesiumkontakt läßt sich nach der Elektro-Metallurgie m. b. H. (*D. R. P.* 128319 erl.) nachfolgendes Messingbad als Kontaktbad verwenden:

4 *g* Kupfersulfat, 10 *g* Zinksulfat, 15 *g* Ätznatron, 12,5 *g* Cyankalium (60%ig), 1 *l* Wasser.

Langbein wies darauf hin, daß er bei Verwendung des 98 – 99%igen Cyankaliums keinen Niederschlag erhielt, wohl aber, wenn er das alte 60%ige (cyanat- und carbonathaltige) benutzte. Pfanhauser betont, daß kohlensaure Salze auch in diesen Kontaktbädern einen erhöhten Glanz des ausfallenden Metalls bewirkten, und er empfiehlt deshalb, an Stelle der angegebenen 12,5 *g* 60%igen Cyankaliums 7,5 *g* etwa 100%iges neben 5 *g* Kaliumcarbonat zu verwenden. Übrigens vermißt man im obigen Bade auch die Mitverwendung des Natriumsulfits, um der Dicyanentwicklung vorzubeugen.

Verneusilbern läßt sich mit einem Messingbade, dem man nach Langbein (Handbuch 1903, 292) eine Lösung von Nickelhydroxydcarbonat in Ammoniak zusetzt. Zweckmäßig wählt man die Mengen der Metalle in demselben Verhältnis, wie sie im Neusilber enthalten sind. Als Anoden verwendet man starke Neusilberbleche.

Nickelbronze. Eine Legierung aus Kupfer, Zinn und Nickel gewinnt man nach Langbein durch Elektrolyse einer Lösung der Metallphosphate in Natriumpyrophosphat. Aus je einer Lösung von Kupfer- und Nickelvitriol werden durch phosphorsaures Natrium die Phosphate gefällt und in Natriumpyrophosphat gelöst, während man Zinnchlorür direkt in Pyrophosphat einträgt, bis bleibende Trübung entsteht. Man mischt die 3 Lösungen je nach dem gewünschten Farbenton.

Auch für die Erzeugung von Bronze stellt sich Langbein Lösungen von *konz.* Cupriphosphatlösung in Natriumpyrophosphat sowie von Zinnchlorür in Pyrophosphat her. Von diesen Lösungen wird zu einer 5%igen Natriumpyrophosphatlösung so viel gesetzt, bis der Niederschlag rasch von der gewünschten Farbe erscheint. Als Anoden werden gegossene Bronzeanoden verwendet.

Mit den Bronzebädern von SALZÈDE, WEIL und NEWTON, GOUNTIER RUOLZ und ELSNER haben weder LANGBEIN noch KREMANN (Elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen, 1914, 60) technisch brauchbare Bronzeüberzüge erhalten können. Siehe ferner die *D. R. P.* 267 718 und 290 090.

Cadmiummessing, eine Legierung von Cadmium und Kupfer stellt SCHMIDT (*D. R. P.* 80740) durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumkupfer- und Kaliumcadmiumcyanid her. Durch Zersetzung einer gemischten Lösung von Kaliumzink- und Kaliumcadmiumcyanid wird eine Zink-Cadmium-Legierung erhalten. Es sollen so Legierungen von 60% Kupfer und 40% Cadmium und von 20% Zink und 80% Cadmium gewonnen werden.

Silberlegierungen. LONDON METALLURGICAL CO. LTD. und SHERARD OSBORN COWPER COLES (*D. R. P.* 62555) stellen Silber-Zink-, Silber-Cadmium- und Silber-Zink-Cadmium-Legierungen durch Elektrolyse der gemischten Kaliummetalldoppelcyanide her. Ein Gehalt des Silberniederschlages von 35–25% Zink bzw. Cadmium soll sein Anlaufen verhüten. LANGBEIN (Handbuch 1903, 350) kann sich für derartige Legierungen nicht erwärmen. PFANHAUSER hebt hervor, daß sie nur schwierig gleichartig zu erhalten sind.

Eine Legierung von Nickel und Kobalt als sog. Hartvernicklung wurde bereits im Anschluß an die Besprechung der Vernicklung erwähnt. MARSHALL (*A. P.* 850 944) will Legierungen aus Silber und Nickel bzw. einem Metall der Nickelgruppe durch Elektrolyse der gemischten Kaliummetalldoppelcyanide erzeugen. (Je 6,3–9,45 *g* der Doppelcyanide auf 1 *l* Wasser.) LANGBEIN (Handbuch 1903, 349) konnte nur Spuren von Nickel im Silberniederschlag auffinden, die auf Härte und Haltbarkeit des Silbers von geringem Einfluß sind.

Platin-Nickel-Legierungen. ALTMANN (*A. P.* 543 824, s. auch SCHLÖTTER, Galvanostegie, I. Teil, 1910, 252 und *Ztschr. Elektrochem.* 2, 429 [1895/96]) empfiehlt hierfür ein Bad aus 1,5 *g* Platinchlorid, 75 *g* Ammoniumnickelsulfat, 1 *g* Ätznatron, 80 *g* Äthylamin, 4 *l* Wasser. Gearbeitet wird mit einer Spannung von 2–5 *V*. An Stelle von Äthylamin können auch andere organische Basen, wie Methylamin, Pyridin u. s. w., Verwendung finden. BAUM (*D. R. P.* 201 664) benutzt einen Elektrolyten aus 25 *g* Platinchlorid mit 40% Platin (Chlorwasserstoff-Platinchlorid kryst., $H_2PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$, enthält 37,4% *Pt*). Dieses wird in 1/2 *l* Wasser gelöst und mit einer Lösung von 500 *g* Ammoniumphosphat in 1/2 *l* Wasser gefällt. Das Ganze wird mit 500 *g* Natriumphosphat in 1 *l* Wasser zur Lösung gebracht. Hierzu gibt man 4 *kg* einer Auflösung von Nickelphosphat in Natriumpyrophosphat, welche in 1 *l* 5 *g* Nickel enthält. Schließlich wird unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht und das Bad schwachsauer reagiert.

Zinn-Zink-Legierungen. Nach LANGBEIN (Handbuch 1903, 422) wird zum Niederschlagen von Zinn und Zink folgendes Bad benutzt:

6 *g* kryst. Zinnchlorür, 12 *g* Zinkchlorid, 16 *g* Weinstein, 5 *g* Natriumpyrophosphat, 1 *l* Wasser; gegossene Anoden aus gleichen Teilen Zinn und Zink.

Ein Überzug, welcher Zink in starkem Überschuß enthält, wirkt fast ebenso rostschützend auf Eisen wie reines Zink, arbeitet aber besser in die Tiefe als dieses.

In diesem Falle empfiehlt sich der Gebrauch eines Bades, welches auf 4 Tl. Zinkchlorid 1 Tl. Zinnchlorür und als Leitungssalze Chlorammonium und Natriumcitrat enthält. Durch Zugabe von etwas Quecksilberchlorid oder Nickelchlorid können quecksilber- bzw. nickelhaltige Zinn-Zink-Legierungen erhalten werden, die sich durch feinere Struktur vor den reinen Zinkniederschlägen kennzeichnen. Nach SCHAAG und FALK (*D. R. P.* 49 826) bekommt man zinnhaltige Zinküberzüge aus folgendem Bade: Man löst zunächst 30 *g* Zinkchlorid in 1 *l* Wasser, dann für sich 1,5 *g* Citronen-, Wein- oder Essigsäure in 6 cm^3 Wasser und gibt hierzu Zinnchlorür bis zur Sättigung. Beide Lösungen vereinigt man miteinander. Die organische Säure muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Als Anoden benutzt man aus 98% Zink und 2% Zinn bestehende Platten.

Eine Legierung von Zinn und Antimon, Britanniametall, erhält man nach JORDIS (*D. R. P.* 92132) aus seinen Lactatbädern.

Verschiedene Legierungen. Legierungen von Eisen und Nickel, Kobalt, Zink, Magnesium, ferner von Nickel mit Zink, Magnesium, dann von Kobalt und Zink mit Magnesium, endlich von Kupfer mit Antimon sind gleichfalls aus wässerigen Lösungen durch Elektrolyse erhalten worden, aber nicht in einer für die Galvanotechnik in Betracht kommenden Form und können deshalb hier übergangen werden. (Näheres: KREMANN, Elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen, 1914.)

LIEBREICH ließ sich ein Verfahren patentieren (*D. R. P.* 401 779), die Innenwandungen eiserner Hohlkörper, die wachsenden Temperaturen ausgesetzt sind, vor Rost durch elektrolytische Niederschläge von rostsicheren Legierungen des Eisens mit Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Kobalt und Nickel zu schützen.

Galvanoplastik.

Die Galvanoplastik bezweckt die Erzeugung von Metallabscheidungen aus wässerigen Lösungen durch Stromarbeit in einer solchen Stärke, daß sie sich als haltbare Objekte ohne Unterlage gebrauchen lassen. Während bei galvano-

stegischen Arbeiten — wie bereits einleitend bemerkt — die innige Verbindung des abgeschiedenen Metalls mit dem darunterliegenden Metall eine der Hauptbedingungen war, fällt diese bei galvanoplastischen Erzeugnissen nicht nur weg, sondern man verlangt im Gegenteil, daß die Metallablagerung sich von dem Untergrunde ohne Schwierigkeit wegnehmen lasse. Metallüberzüge auf galvanostegischem Wege konnte man nur auf Metallen, die aufs peinlichste von allen Oxyd- und Fettschichten befreit worden waren, anbringen; galvanoplastische Arbeiten müssen von Gegenständen aus jeglichem Material herzustellen bzw. an solchen ausführbar sein. Eine der wichtigsten Vorarbeiten der Galvanoplastik ist deshalb die Leitendmachung des Gegenstandes, wozu sich noch in den meisten Fällen die Herstellung der sog. Form gesellt. JAKOBI, der Begründer der Galvanoplastik, verfuhr zuerst in der Weise, daß er von dem Gegenstande ein galvanoplastisches Negativ erzeugte und von diesem die Abbildung gewann; bald stellte er aber das Negativ (die Matrize) durch Abformen in Gips, Guttapercha u. s. w. auf mechanischem Wege her. Die Reproduktion wird meist im sauren Kupferbade gewonnen — Kupfergalvanoplastik. Neuerdings spielt auch die Eisen- und Nickelgalvanoplastik eine bedeutendere Rolle. Auch in Silber- und Goldbädern werden galvanoplastische Arbeiten vorgenommen. Auf die Unterschiede zwischen eigentlicher Galvanoplastik und Überzugsgalvanoplastik wurde bereits in der Einleitung hingewiesen.

Eines der Hauptanwendungsgebiete der Galvanoplastik ist die Herstellung von Druckstöcken. Daneben steht die Herstellung kunstgewerblicher Gegenstände, von Waren sonstiger Art, wie Grammophonplatten u. dgl., das Überziehen von nichtmetallischen Oberflächen (Gips u. s. w.). Im weiteren Sinne läßt sich auch die elektrolytische Herstellung von Blechen, Rohren, Drähten diesem Gebiete zurechnen.

Herstellung von Formen und deren Leitendmachung.

Formen aus Metall. Die Metallmatrize hat vor allen anderen den Vorteil, daß sie nicht leitend gemacht zu werden braucht. Sie kann auch im allgemeinen in warmen Bädern zur Verwendung gelangen. Es kommen vor allem die leicht schmelzbaren Metallegierungen in Betracht, welche infolge ihrer niederen Schmelztemperatur dem Original nicht schaden können. Als solche sind z. B. zu erwähnen: die WOODsche Legierung (*Schmelzp.* 68°); die ROSEsche (*Schmelzp.* 93,75°); die NEWTONsche (*Schmelzp.* 94,5°). Über Zusammensetzung s. Legierungen, leichtflüssige. Zum Abklatschen von Holzschnitten wird besonders eine Legierung aus 50% Wismut, 30% Blei und 20% Zinn (*Schmelzp.* 91,75°) empfohlen. Mit den leichtflüssigen Metallen lassen sich Abformungen ganz feiner Gegenstände nicht durchführen.

Bleiabdruck. V. AUER und früher schon BÖTTGER haben die Eigenschaften des weichen Bleies zum Abdrücken von Gegenständen benutzt. Soll z. B. eine Druckplatte das genaue Bild eines beliebigen Pflanzenteils wiedergeben, so wird dieser zunächst zwischen Papier getrocknet, dann auf eine polierte Stahlplatte gelegt und mit einer Walzbleiplatte bedeckt. Nach Ausübung eines entsprechenden Druckes erhält man auf der Bleiplatte das Negativ des Pflanzenteils. Naturselbstdruck. Auch andere flache Gegenstände: Spitzen, Gewebe u. s. w. lassen sich auf diese Weise abdrücken. Auch das Verfahren von ALBERT für größere Flächen gehört hierher.

Abformen mit Stanniol. ZIMMERMANN (Ztschr. phys. u. chem. Unterr. **1912**, 306) verwendet Stanniol. Es wird im glatten Zustande auf den Gegenstand aufgedrückt und dann mit Wachs betropft. Nach der Erstarrung des Wachses wird die Matrize abgenommen und wird bis auf einen Streifen beschnitten. Dieser wird zur Umwicklung des Kupferdrahtes verwendet, der zum Einhängen in das Bad dient.

Abformen mit Wachs-Blei-Matrizen nach BEENSCH. Hierzu dienen einseitig mit einer sehr dünnen Wachsschicht überzogene und graphitierte Bleifolien. Die Rückseite ist mit einer Isolierschicht versehen. Je nach der Natur des abzuformenden Gegenstandes werden schwächere oder stärkere Bleifolien verwendet.

Formen aus galvanoplastisch niedergeschlagenem Metall. Matrizen aus Kupfer, Eisen oder Nickel werden erzeugt, wenn diese möglichst lange, wie z. B. beim Banknotendruck, für die Erzeugung einheitlicher Druckplatten erhalten bleiben sollen.

Formen aus Metall nach dem SCHOOPschen Spritzverfahren s. *Chem.-Ztg.* 35, 477 [1911] sowie Metallüberzüge.

Um zu verhindern, daß das Metall des Bades sich auf der Metallmatrize festhaftend niederschlägt, wird eine Isolierschicht aus feinstem Graphit aufgetragen, oder man reibt die Form mit etwas Öl oder Fett ab. Dieses Verfahren dürfte besonders bei Matrizen mit fein verzweigten Linien nicht immer angezeigt sein. Im Auge zu behalten ist das Eintauchen in eine alkoholische Ricinusöllösung. Um eine zarte leitende Isolierschicht zu schaffen, wird die Metallmatrize am besten in einem Silberbad oder Silbersud oder durch Anreibeverfahren mit einer dünnen Silberschicht versehen. Diese führt man dann nach MATHIOT durch Bepinseln mit einer alkoholischen Jodlösung in Jodsilber über, das man kurze Zeit belichtet. Auch Überführung des Silbers in Schwefelsilber durch kurzes Verbringen in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre führt zum Ziel. Die Rückseite der metallischen Formen überzieht man zur Verhinderung einer Metallabscheidung am besten mit Asphaltlack.

Um Weichmetallmatrizen ohne Deformationsvorgänge von den darauf befindlichen galvanoplastischen Niederschlägen zu trennen, taucht ALBERT (*D. R. P.* 175 102) den überzogenen Gegenstand in ein leicht schmelzbares Metallbad, das bis nahe an die Schmelztemperatur des Weichmetalls erhitzt wird. Als Metallbad wird die bei 150° (?) schmelzende Legierung aus 2 Tl. Blei und 1 Tl. Zinn in Vorschlag gebracht. KRISTENSEN (*Dän. P.* 8651; *Chem.-Ztg. Repert.* 30, 275 [1906]) will den gleichen Zweck erreichen, indem er die Matrize mit einer dünnen Schicht von Quecksilber versieht. NUSSBAUM (*D. R. P.* 91146) bewerkstelligt die Ablösung galvanoplastischer Niederschläge von der Matrize, indem er zwischen dieser und der Metallablagerung eine Flüssigkeit unter Druck einpreßt, u. zw. so, daß entweder die Druckflüssigkeit einen ventilartig beweglich angeordneten Teil der Oberfläche und somit den darauf befindlichen Niederschlag emporhebt und dadurch zwischen diesen und das Modell gelangt, oder in der Art, daß der Niederschlag an einer offenen Stelle der Matrize mittels eines Bolzens stutzenartig verlängert wird, um nach Herausnahme des Bolzens das Druckrohr in den gebildeten Stutzen einführen zu können. REINFELD (*D. R. P.* 50890; s. auch HOLL, *Zus. P.* 74904) überzieht die Metallmatrizen mit einer Nickelschicht, da dieses Metall nur in geringem Grade die Eigenschaft besitzt, galvanoplastische Niederschläge festzuhalten. Die leichte Ablösbarkeit wird durch Behandlung der Nickelauflage mit oxydierend wirkenden Körpern (Chromaten oder Manganaten) oder seifenartigen Mischungen noch wesentlich erhöht.

Formen aus Guttapercha. Zum Abformen kann selbstverständlich nur eine gut gereinigte, von Sand, Rindenteilen u. dgl. freie Guttapercha Verwendung finden. Man weicht sie in kochend heißem Wasser auf, knetet sie, bestreut sie, sobald sie weich geworden ist, mit reinem, feinst geschlämmtem Graphit und drückt sie alsdann an den gleichfalls mit Graphit eingeriebenen Gegenstand an, worauf mit Hilfe einer entsprechenden Presse der Gegenstand abgeformt wird.

LENOIR empfiehlt, besonders für die Abformung von 2seitigen Gegenständen, z. B. Medaillen, eine Mischung aus 5 Tl. Graphit, 2 Tl. Schweineschmalz und 1,5 Tl. Harz. Die Masse ist bei 100° so weich, daß sie sich mit der Hand in alle Vertiefungen einpressen läßt. Für das Abgießen von feinen Objekten mit unterschnittenen Teilen werden neben Formen aus Leim solche aus Mischungen von 90% Guttapercha und 10% Olivenöl hergestellt.

Elastische Formen aus Ölguttapercha erhält man aus 6 Tl. Asphalt, 9 Tl. Olivenöl und 20 Tl. Guttapercha.

Formen aus Wachs, Stearinsäure, Asphalt u. s. w. Die Abformung mit diesen Stoffen wird meist bei leicht zerbrechlichen Gegenständen durchgeführt, dann bei solchen, welche keine Unterschneidungen besitzen. Man nimmt nie reines Wachs, weil sich dessen Eigenschaften zu sehr mit der Temperatur ändern.

URQUHART verwendet auf 40 Tl. Wachs 6 Tl. venetianischen Terpentin und 1 Tl. Graphit. v. KRESS empfiehlt eine Mischung aus 24 Tl. Wachs, 8 Tl. syr. Asphalt, 8—12 Tl. Stearinsäure, 6 Tl. Talg, 1 Tl. Graphit. Der mit Graphit gebürstete Gegenstand wird mit einem Rande von starkem

Papier oder Pappe umgeben, worauf die geschmolzene Wachsmasse darüber ausgegossen wird. RAUSCHER (*D. R. P.* 91900) erzeugt durch Zugabe von chromsäurehaltigem Rosmarinöl zu glycerinhaltigem Leim und nachheriges Belichten eine wasserunempfindliche Leimform. Diese wird mit Graphit und Bronzepulver eingestreut und hierauf mit einer Guttapercha-Schwefelkohlenstoff-Lösung und dann dammarlackhaltigen Schellacklösung übergossen. Die so gebildete Haut verstärkt man durch Aufguß eines Gemisches von Wachs, Stearin, Asphalt, Butterfett, venetianischem Terpentin, Bleiweiß und Kienruß und hebt dann das Ganze von der ölhaltigen Leimform ab. Die letztere kann nach erneuter Graphitierung und Bronzierung zur Erzeugung neuer Wachsformen dienen.

Formen aus Gips. Gegenstände, welche keine Wärme vertragen oder so stark unterschnitten sind, daß eine aus einem Stück bestehende Matrize nicht herstellbar ist, formt man in Gips ab. Auch sonst gebraucht man ihn wegen seiner leichten Zugänglichkeit und seines billigen Preises vielfach als Abformmaterial. Man verfährt in der Weise, daß man den vorher graphitierten Gegenstand mit einem Rande umgibt, dann einen Brei von feinst gesiebtem Alabastergips aufgießt, diesen rasch verstreicht und hierauf eine dickere Gipsmasse aufträgt. Nach dem Erstarren wird die Form abgehoben und getrocknet.

Alle bislang besprochenen Massen sind als wasserunlöslich anzusprechen. Dies trifft für die Gipsmatrizen nicht zu. Man muß sie deshalb wasserunempfindlich machen. Dies geschieht durch Imprägnierung mit stearinsäurehaltigem Leinölfirnis; auch die besprochenen Wachsmischungen sind hierzu geeignet.

GREIF (*D. R. P.* 51113) verwendet eine Mischung aus 10–30% Reten mit Steinkohlen- oder Holzteerpech und allenfalls etwas Naphthalin. Die geschmolzene Mischung wird bei 120° einverleibt und zieht sich infolge ihrer großen Dünnflüssigkeit tief in das Innere des porösen Körpers ein. Da sich zudem das Reten beim Erstarren ausdehnt, so wird durch die Anwendung der Mischung eine völlige Füllung der Poren erreicht. Empfehlenswert erscheint es, vor der Imprägnierung mit einer der angegebenen Mischungen ein Härten und Dichten der Gipsformen vorzunehmen. Dies geschieht nach LEUCHS (*Verh. Ver. Bef. Gew.* 56, 383 ff. [1877]) durch Einlegen in eine mit Calciumhydroxyd gesättigte Bariumhydroxydlösung und nachheriges Trocknen an der Luft bei Kohlendioxydzutritt.

Formen aus Celluloid. BENSINGER (*D. R. P.* 218360) ließ sich die Verwendung von Formen aus dem in der Wärme plastischen Celluloid schützen.

Formen aus Leim. Die Leimformen zeichnen sich durch eine große Elastizität aus; man pflegt sie deshalb sowohl von sehr zarten als auch stark profilierten Objekten herzustellen, umsomehr, da sie auch eine leichte Loslösung der Gegenstände mit zahlreichen Erhöhungen und Vertiefungen ohne Verletzung gestatten. Diesen Vorzügen steht der Nachteil gegenüber, daß sie im Bade aufquellen, wodurch Verzerrungen der Form entstehen; mit der Aufquellung geht aber auch eine teilweise Lösung Hand in Hand, womit eine Verdickung der Bäder und die Bildung eines spröden Kupferniederschlags verbunden ist. Vielfach wird der Leim wegen seiner leichten Quellbarkeit lediglich zum Abklatschen des Gegenstandes verwendet, und man stellt darnach Formen aus Gips und Wachsmasse her.

BRANDELY verhindert die Auflösung des Leimes durch Zugabe von Tannin. Man nimmt nach ihm auf 1 *l* Wasser 500 *g* Ledergelatine, läßt nach dem Aufquellen durch Erwärmen den Leim zerfließen, gibt 125 *g* Zucker und kurz vor der Herstellung der Leimform 12,5 *g* Tannin, gelöst in wenig Wasser, zu. Sehr gute Dienste leistet auch ein Zusatz von Kaliumbichromat oder Chromsäure. Auch hiervon verwendet man kurz vor dem Gießen einen Zusatz von 12,5 *g*. Die erkaltete Form wird nachher längere Zeit belichtet; der Chromleim wird dadurch unlöslich.

Das empfehlenswerteste Mittel, Leim zu härten und unlöslich zu machen, ist der Formaldehyd. Man verdünnt die käufliche 40%ige Lösung mit 19 Tl. Wasser. In der 2%igen Formaldehydlösung läßt man die Leimform 1–2^h liegen oder, besser, setzt sie den Dämpfen von Formaldehyd aus.

Die Leitendmachung der nichtmetallischen Formen kann teils auf trockenem, teils auf nassem Wege erfolgen. Wo es irgendwie angeht, verwendet man Graphit. Bei den voranstehenden Ausführungen wurde des Graphits, so z. B. bei der Herstellung der Guttaperchamatrizen, bereits gedacht. Als Graphit kann nur das reinste und feinst geschlämmte Material Verwendung finden (LANGBEIN, Über Reinigung des Graphites s. *D. R. P.* 109533 und 125304). Das Graphitieren der Form wird in der Weise bewerkstelligt, daß man das Graphitpulver entweder durch Hand- oder Maschinenarbeit innigst auf die Matrize aufreibt; bei solchen aus Guttapercha

und härteren Materialien kann man ziemlich grobe Bürsten benutzen, bei Matrizen aus Wachs, Leim muß man dagegen feinhaarige anwenden. STOULS (*D. R. P.* 74447) empfiehlt ein Aufpinseln von mit Milch angeriebenem Graphit. Wenn die Form allseitig dicht mit Graphit versehen ist, werden möglichst starke kupferne Bügel oder Drähte an ihr befestigt, um das Einbringen in das Bad zu ermöglichen. Die Verbindungsstellen des Aufhängedrahtes müssen sich möglichst innig an die graphitierte Fläche anschmiegen; man hilft sich vielfach derart, daß man Blattkupfer oder Blattzinn (vorher gut entfetten!) zwischen den Berührungsstellen einzwängt. Handelt es sich um größere Formen, so begnüge man sich nicht damit, den Strom durch die Aufhängevorrichtung auf die graphitierte Fläche zu übertragen, sondern man befestige auch an verschiedenen Stellen Leitungsdrähte (Fühler). Um die nicht mit der graphitierten Fläche in Verbindung stehenden Drahtteile vor einer Metallabscheidung zu schützen, überzieht man sie mit Asphaltlack oder umwickelt sie dicht mit Verbandguttapercha.

BAUER (*D. R. P.* 65819) sucht die Wirkung der Fühler und die gleichmäßige und rasche Bildung des Niederschlags dadurch zu erreichen, daß er auf den abzuformenden Gegenstand metallische Leiter, welche untereinander beweglich angeordnet sind, also z. B. Metallkettchen, verknüpfte Drähte u. s. w., legt und hierauf die Formmasse aufgießt oder einpreßt. Die metallischen Ketten werden sich namentlich auf die hervorspringenden Teile der Wandungen des Gegenstandes auflegen, demgemäß an den tiefstliegenden Teilen der Form zutage treten und somit vorwiegend an den benachteiligten Stellen die Metallabscheidung beschleunigen.

Die Leitungsfähigkeit des Graphits sucht man durch Zusatz von Metallpulvern zu erhöhen. Wo der Preis nicht zu sehr in Betracht kommt, kann man den Graphit mit ammoniakalischer Silberlösung tränken und dann die Silberausscheidung durch Einwirkung reduzierend wirkender Gase (Schwefeldioxyd, Formaldehyd) herbeiführen. Auch eine Mischung mit Kupferbronzepulver, am besten mit sog. geriebener, fettfreier Ware, kann im Auge behalten werden. Das gewöhnlich käufliche Kupferbronzepulver ist stets fetthaltig und muß deshalb vor seiner Verwendung durch Behandlung mit Äther oder Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloräthylen entfettet werden.

BOUDREAUX (*D. R. P.* 84235) verwendet direkt die Bronzepulver als leitende Schicht, indem er sie so lange auf die Wachs- oder Guttaperchaform aufreibt, bis diese warm und dadurch schwach klebend für Bronzepulver geworden sind. Eine noch bessere Wirkung wird erzielt, wenn die Wachsfläche mit dem Bronzepulver eingestäubt wird, bevor das Wachs völlig fest geworden ist. Auch empfiehlt BOUDREAUX ein Aufweichen der Wachs- und Guttaperchaform durch Aufgießen geeigneter Lösungsmittel und nachheriges Aufstäuben des Pulvers. STOCKMEIER (Handbuch 1899, 141) empfiehlt die Verwendung einer sog. Bronzetinktur. Man übergießt 100 *g* roher frischer Guttapercha mit 250 cm^3 schwefelwasserstofffreiem Schwefelkohlenstoff in einem verschließbaren Gefäß, läßt über Nacht stehen und gibt dann 250 cm^3 Benzol und 500 cm^3 Petroleumbenzin hinzu. Nach der Klärung gießt man die wasserhelle Flüssigkeit ab und trägt das Bronzepulver ein. Nach dem Durchschütteln kann der Auftrag erfolgen. Mit Bronzepulver leitend gemachte Matrizen empfiehlt BOUDREAUX besonders für die Nickelgalvanoplastik. Übrigens wird in der Silber- und Goldgalvanoplastik bereits längst in ähnlicher Weise verfahren, indem man auf den abzuformenden Gegenstand dünne Blattfolien (Silber, Gold, Zinn, Kupfer, Messing) auflegt und dann die warm gemachte Guttapercha darüber anpreßt.

Um die Form aus Wachsmassen sofort in einen leitfähigen Zustand zu versetzen (s. *D. R. P.* 91900 von RAUSCHER), überzieht HUNDHAUSEN (*D. R. P.* 152 826) Gegenstände, bei welchen die Form verlorengeht, mit einer Harzlösung, die vor ihrem gänzlichen Trocknen mit einem feinen Staub von Silberschliff versehen wird. Nach dem Trocknen wird das überschüssige Metallpulver abgebürstet. BURGESS (*Chem.-Ztg. Repert.* **22**, 252 [1898]) versieht Holz mit einem festhaftenden Leiter, indem er dieses zunächst mit Paraffin imprägniert, das auf der Oberfläche sitzende Paraffin mit Petroläther wegnimmt, hierauf mit einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol und darnach mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das gebildete Schwefelkupfer führt er kathodisch in Kupfer über, indem er das Objekt mit einem dünnen Kupferdraht in zentimeterweiten Windungen umwickelt und in Kochsalzlösung elektrolysiert. MARINO (*D. R. P.* 271 403) versieht die Oberfläche poröser Gegenstände zunächst mit Wasserglas, trägt dann eine Fluorammonium enthaltende alkalische Chlorsilberlösung auf und reduziert mit Hydrazin. Die letzten Operationen können wiederholt werden. Zur Erhöhung der Haftwirkung des metallischen Silbers folgt eine Nachbehandlung mit rasch rotierenden Metallbürsten aus Zinn, Kupfer, Zink oder Aluminium. DUFAY (*Chem.-Ztg. Repert.* **37**, 131 [1913]) behandelt bei 50° getrocknete Gipsgegenstände mit bei 50–60° schmelzendem Paraffin, überzieht nach dem Erkalten mit Kollodium, graphitiert und bringt endlich die Objekte während einiger Minuten in eine 10%ige Lösung von Aluminiumsulfat.

Celluloid wird nach NEUBAUER, GROTTE und KALOUS (*D. R. P.* 139 447) leitend gemacht, indem man es mit einer acetonhaltigen, alkoholischen Silbernitrat-

lösung behandelt. Durch den Gehalt an Aceton dringt die Silberlösung tief in das Celluloid ein. Man behandelt dann mit Schwefelwasserstoff.

Glas, Porzellan, Steingut, Terrakotta u. s. w. wird nach folgenden Vorschlägen leitend gemacht. Nach POTIER (*Chem.-Ztg. Repert.* 17, 292 [1893]) wird eine Mischung aus 25–30% Bleiborat und 70–75% Silberpulver mit Klauenfett und Terpentinöl eingebrannt. UTZSCHNEIDER & Co. (*D. R. P.* 48708) brennen wiederholt eine Mischung von Bleiglätte und Firnis ein, wodurch ein leitender Überzug von metallischem Blei entsteht. Ferner wird zum Einbrennen eine Mischung aus 120 Tl. Silbernitrat, 20 Tl. Ammoniumquecksilberchlorid, 30 Tl. Bromnatrium und 10 Tl. Wismutoxyd empfohlen (Polyt. Notizbl. **1894**, 21). Selbstverständlich eignen sich auch die in der Porzellanmalerei längst gebrauchten Präparate Glanzgold und Glanzplatin (s. Farben, keramische, Bd. **IV**, 815) zum Einbrennen und zur Erzeugung einer leitenden Schicht. EISENBERG (*D. R. P.* 83502) raucht Glanzgold bei 300° ab, wodurch ein blanker, noch nicht festhaftender Goldspiegel entsteht, auf welchen eine Paste aus vorher geglühtem Ton oder Flußspat, Schwerspat, Witherit, Kreide aufgetragen wird. Man läßt dann das Gebläse einwirken und wäscht nach dem Erkalten die Paste wieder ab. Ein Zusatz von Kupfersulfat soll das Einbrennen befördern HELLER und BAUMGARTEL (*D. R. P.* 173963) brennen bei 800° eine Mischung ein, welche aus 2 Tl. Email, 1 Tl. Emailgoldtombak und 1 Tl. Borax besteht. Emailgoldtombak wird aus 3 Tl. Kupfer, 2 Tl. Messing und 1/8 Tl. Gold legiert. Nach einem anderen Verfahren derselben Autoren (*D. R. P.* 189410) soll eine Mischung aus Birkenäther, Asphalt, Petroleum und Goldgraphit bei 200° eingebrannt werden. Als besonders geeignet wurde eine Mischung aus 5 Tl. Petroleum und 12 Tl. Goldgraphit erkannt. Den letzteren erhalten sie durch Auflösen von 4 *g* käuflichem Goldchlorid (Chlorwasserstoff-Goldchlorid kryst.) in 1/2 *l* Wasser, Zugabe von 10 *g* Cyankalium, Einrühren von 1 *kg* reinem Graphit und Brennen in einem Muffelofen bei 600°. LANGER (*D. R. P.* 192560) bestreicht zunächst mit einem ölfreien (terpentinölfreien?) Kopalfirnis und bedeckt dann mit Zinnpulver. Das überschüssige Metallpulver wird nach dem Trocknen abgebürstet, das anhaftende geglättet. Alsdann wird Quecksilberchlorid und schließlich Zinkpulver, Weinstein und Zinnchlorür aufgerieben. Man erhält so einen festhaftenden Überzug aus Zinn, Zink und Quecksilber.

Bei sehr zarten Gegenständen mit feinen Zeichnungen, insonderheit solchen aus leicht verletzbarem und höheren Temperaturen nicht widerstehendem Material sind die bisher beschriebenen Verfahren zur Leitendmachung nicht geeignet. Man ist in solchen Fällen gezwungen, eine feine Metallhaut – meist Silber – auf chemischem Wege durch Reduktion einer imprägnierten Silberlösung zu erzeugen. Vorzugsweise handelt es sich um die Überziehung von Gegenständen aus organischem Material von Pflanzen und Tieren. Die Reduktion der den Körpern einverleibten Silberlösung wird nach mehreren Vorschriften, so z. B. von PARKES durch eine Lösung von weißem Phosphor in Schwefelkohlenstoff, erzielt. Obwohl die Wirkung des Phosphors gut ist, so ist dieses Verfahren nicht zu empfehlen, weil jeder verschüttete Tropfen nach der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs zu einer Selbstentzündung des Phosphors führt. Recht gute Resultate erhält man durch Befolgung der LANGBEINschen Vorschrift. Man überzieht den Gegenstand mit einer mit dem gleichen Volum Äther-Alkohol verdünnten Jodkollodiumlösung, wie sie vielfach für photographische Zwecke Verwendung findet, und bewegt sie rasch, so daß eine dünne Kollodiumhaut gleichmäßig verteilt hängen bleibt. Sobald diese zu erstarren anfängt, taucht man den Gegenstand in eine Silbernitratlösung, wodurch sich Jodsilber bildet. Man spült ab, belichtet an der Sonne oder durch brennendes Magnesium und bringt dann in ein photographisches Verstärkungsbad.

LANGBEIN gibt eine mit 20 *g* Alkohol und 30 *g* Essigsäure versetzte Lösung von 50 *g* Eisenvitriol in 1 *l* Wasser an. Statt der Jodkollodiumlösung kann man auch eine mit einem Gemisch von Natriumchlorid und Kaliumbromid versetzte Eiweißlösung verwenden. Im Prinzip mit diesem Verfahren stimmt das von FALK (*D. R. P.* 57853) überein. Hiernach werden die Objekte durch Tauchen oder Bepinseln mit einer Lösung von Kollodium, Leim, Eiweiß, Lacken oder ähnlichen Substanzen, welche entweder Silbernitrat oder Chlor- oder Bromsilber gelöst bzw. suspendiert enthalten, versehen, worauf durch Anwendung eines der gebräuchlichen Entwicklungsbäder (Eisenvitriol, Pyrogallol, Hydrochinon, Eikonogen u. s. w.) Reduktion zu metallischem Silber erfolgt. Auch eine Tränkung mit einer alkoholisch-alkalischen, mit Ammoniak versetzten Silbernitratlösung und nachherige Reduktion mit Formaldehyd und darauffolgendes Auswaschen kann im Auge behalten werden. HEEREN (*Dinglers polytechn. Journ.* **179**, 86; **204**, 487) behandelt die Gegenstände mit einer alkoholischen Silberoxydammoniaklösung und hierauf in noch feuchtem Zustande mit Schwefelwasserstoff.

Bei der Überziehung von Pflanzen- und Tierkörpern erscheint es nötig, diese vor der Leitendmachung in einen nicht verwesbaren Zustand zu versetzen. TRAUTMANN (*D. R. P.* 47200) injiziert in die Körper Glycerin und Alkohol, Chlorbarium, Chlorcalcium, Chlornatrium, Holzessig, Alaun, Salicylsäure, Chloroform, Äther, Arsenik, überzieht dann mit einer Gelatineschicht (die man zweckmäßig noch mit Formaldehyd härtet!) und macht dann in der oben beschriebenen Weise die Oberfläche leitend.

Die galvanoplastischen Niederschläge.

Kupfergalvanoplastik. Arbeiten in Kupfergalvanoplastik werden nach 2 Arten ausgeführt, u. zw. entweder ohne Verwendung einer äußeren Stromquelle oder mit einer solchen.

Die erste Art tritt mehr und mehr zurück; sie wird, soweit hierbei der sog. einfache Apparat in Anwendung kommt, nur zu Liebhaberarbeiten verwendet. Der einfache Apparat besteht lediglich aus der Anordnung der DANIELLschen Kette, so zwar, daß an die Stelle des äußeren Kupfercylinders die zur Aufnahme des Niederschlags bestimmten Formen treten. Man verfährt somit in folgender Weise. In ein Gefäß kommt eine allenfalls schwach mit Schwefelsäure (1 – 1,5%) angesäuerte Kupfervitriollösung; in diese wird eine Tonzelle gestellt, in welcher sich ein Zylinder aus amalgamiertem Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 : 30) befindet. Mittels zweier Spangen wird ein Kupferring auf den aus der Tonzelle herausragenden Zinkzylinder gelötet; auf dem Kupferring werden die Formen in leitender Verbindung angebracht und tauchen in die Kupfersulfatlösung. Für größere Ausführungen bedient man sich des Trogapparates. Dieser stellt je nach Bedarf eine größere oder kleinere Wanne aus Ton, Steinzeug, Holz mit Bleiblecheinsatz, Email vor. In ihm befindet sich die schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfervitriollösung (s. o.). Auf 1 *l* Wasser nimmt man 200 – 250 *g* des Salzes. In die Lösung tauchen wie oben Tonzellen mit verdünnter Schwefelsäure und amalgamierte Zinkzylinder. Diese sind an einer Anodenstange befestigt. Die Formen werden mittels Kathodenstangen in die Kupfervitriollösung getaucht. Kathoden- und Anodenstangen werden leitend verbunden. Es ergibt sich, daß für 1 *kg* aufgelöstes Zink 63/65 = 0,97 *kg* Kupfer ausgeschieden wird. In dem Maße, wie Kupfer zur Abscheidung gelangt, verarmt der Elektrolyt an Kupfer, auch reichert er sich teils durch den elektrolytischen Prozeß, teils durch Diffusion von Schwefelsäure aus den Tonzellen mit Schwefelsäure an. Man muß deshalb von Zeit zu Zeit mit Kupferhydroxyd nahezu neutralisieren, oder man muß den Elektrolyten entleeren und in der Wärme so lange Kupferhydroxydcarbonat eintragen, als noch Aufbrausen erfolgt. Man gibt dann wieder etwas Schwefelsäure zu. Außer diesen den Betrieb komplizierenden Vorgängen fällt dann noch weiter ins Gewicht, daß die in den Tonzylindern gebildete Zinksulfatlösung gleichfalls in den Elektrolyten übertritt und die Güte der Kupfergalvanos allmählich nachteilig beeinflussen kann.

Alle diese Unannehmlichkeiten fallen bei den Arbeiten mit äußerer Stromquelle unter Benutzung von Anoden aus Kupferwalzblech weg. Für die Elastizität, Festigkeit und Härte des ausgeschiedenen Kupfers ist nach v. HÜBL (Mitt. d. K. u. K. militärgeograph. Inst. **6**, 51 [1886]; s. auch FÖRSTER, *Ztschr. Elektrochem.* **5**, 508 [1899]) die Badzusammensetzung von großer Wichtigkeit; auch die Bewegung des Elektrolyten und seine Temperatur ist von erheblichem Einfluß. Bewegte Bäder zeigen eine weit geringere Neigung zur Bildung von Auswüchsen.

Nach v. HÜBL können nachfolgende Stromdichten zur Erzielung brauchbarer Niederschläge Verwendung finden:

Prozentgehalt an Kupfervitriol	Stromdichte in *Amp./dm²* Bad in Ruhe	Bewegtes Bad
15 ohne Säurezusatz	2,6 – 3,9	3,9 – 5,2
15 mit 6% Schwefelsäure	1,5 – 2,3	2,3 – 3,0
20 ohne Säurezusatz	3,4 – 5,1	5,1 – 6,8
20 mit 6% Schwefelsäure . . .	2,0 – 3,0	3,0 – 4,0

Die neutralen Kupfervitriollösungen erfordern zur Zersetzung eine größere Stromspannung als die sauren; eine 25%ige Kupfervitriollösung erfordert z. B. 2 — 2,5 *V*, die angesäuerte nur 0,75 — 1,5 *V*. Die Festigkeit des Kupfers nimmt bei Stromdichten bis 2,5 $Amp./dm^2$ zu, dann wieder ab. Die Elastizität des Kupfers ist im 20%igen Bade bei 1,3 $Amp./dm^2$ am höchsten; die Zähigkeit scheint bei einer Stromdichte von 0,6 $Amp./dm^2$ das Maximum zu erreichen. Für Kupferdruckplatten wurde die Zersetzung einer mit 3% Schwefelsäure versetzten 20%igen Kupfervitriollösung bei einer Stromdichte von 1,3 $Amp./dm^2$ als zweckdienlich erkannt. Auf den großen Einfluß der Temperatur auf die Eigenschaft des Kupfers hat FÖRSTER (*Ztschr. Elektrochem.* 5, 510 [1899]) hingewiesen. Aus einem 40° warmen, durch ein MYLIUS-FROMMsches Rührwerk in Bewegung gehaltenen Kupferbade aus 125 *g* Kupfervitriol, 50 *g* Schwefelsäure, 1 *l* Wasser erhielt er Kupfer bei 0,25 *V* Spannung mit einer Reißlänge von 2,67 *km* und einer Dehnung von 26% gegenüber einem aus MANSFELDER Elektrolytkupfer gezogenen Draht von 2,83 *km* Reißlänge und 31% Dehnung. Bei 20° und 0,32 *V* zeigte das Kupfer nur 2,15 *km* Reißlänge und 9,12% Dehnung.

Im allgemeinen benutzt man ein Bad aus 200 *g* Kupfervitriol, 30 *g* Schwefelsäure (arsenfrei!), 1 *l* Wasser. Spannung bei unbewegtem Bade 1 – 1,9 *V*, Stromdichte 1 – 2 $Amp./dm^2$, bei durch Lufteinblasung bewegtem Bade 1,9 – 2,8 *V* und 2 – 3 $Amp./dm^2$.

Zur Abkürzung der Stromarbeit hat sich in den letzten Jahren die Schnellgalvanoplastik mehr und mehr eingebürgert. Während man in den gewöhnlichen Kupferbädern zur Erzeugung eines Galvanos von 0,15—0,18 *mm* Dicke 4—5^{h} benötigt, erreicht man das gleiche Resultat in einem LANGBEINschen[1] Bade in 1—2^{h}.

Bad für flache Prägungen: 340 *g* Kupfervitriol, 2 *g* Schwefelsäure, 1 *l* Wasser; Temperatur 26—28°, Stromdichte 6—8 *Amp./dm*². Die Erwärmung geschieht durch eine Dampfbleischlange; gleichzeitig soll zur Temperaturregulierung eine Kaltwasserschlange vorhanden sein.

Bad für tiefere Prägungen: 260 *g* Kupfervitriol, 8 *g* Schwefelsäure, 1 *l* Wasser; Temperatur 24° (nicht weniger!), Stromdichte im Maximum 5 *Amp./dm*².

PFANHAUSER (Galvanotechnik 1928, 742) empfiehlt als Schnellgalvanoplastikbad bei gewöhnlicher Temperatur einen Elektrolyten aus:

250 *g* Kupfervitriol, 7,5 *g* Schwefelsäure, 1 *l* Wasser; Spannung für je 5 *cm* Elektrodenentfernung 2,4—8 *V*, Stromdichte 3—10 *Amp./dm*². Die durch die Stromarbeit veranlaßte Temperaturerhöhung des Bades reguliert der Autor durch eine Kühlschlange.

Für tiefere Formen und zur Ermöglichung des besseren Zugehens von Schriftenformen wird noch die Zugabe von 10 *g* Alkohol empfohlen. PFANHAUSER erwähnt dann noch ein Rapidplastikbad der LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE A. G. in Leipzig, in dem mit Stromdichten von 30—40 *Amp./dm*² durch Verwendung eines besonders leicht löslichen hygroskopischen Kupfersalzes gearbeitet werden kann, dessen Zusammensetzung aber geheimgehalten wird.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß vor jeder noch so geringen Verunreinigung der Plastikbäder durch organische Stoffe gewarnt werden muß, worauf ausdrücklich v. HÜBL hinwies. Bereits geringe Mengen von Gelatine (von Leimformen) wirken nachteilig, desgleichen bedingen Benzol, Terpentinöl zwar tadellos aussehende, aber brüchige Niederschläge. Man kann daher bei Verwendung von Lacken, Kitten, ferner auch Wachsformen, Substanzen zur Herbeiführung der Leitfähigkeit u. s. w. nicht vorsichtig genug sein, besonders wenn man in erwärmten Bädern oder mit großen Stromdichten arbeitet, wodurch eine Temperaturerhöhung bedingt wird. Dies ist auch der Grund, warum man paraffinierte Holzwannen zur Aufnahme des Elektrolyten ausschließt.

Eisengalvanoplastik. Für die Eisengalvanoplastik verwendet man, falls nur dünne Galvanos (0,05 *mm*) gewünscht werden, die dann eine Verstärkung erfahren müssen, das KLEINsche Bad (s. S. 489). Als Matrizen verwendet man solche aus Kupfer, welche man nach MATHIOT versilbert, jodiert u. s. w. (s. d.). Für die Gewinnung stärkerer Galvanos dienen die Bäder der LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE A. G. sowie von MERCK (s. S. 489). Die hierfür geeigneten Matrizen werden nach PFANHAUSER (Galvanotechnik 1928, 761) aus Blei gewonnen, welches man zunächst dünn vernickelt. Diese Form wird dann in das Eisenbad gebracht. Man erhält dann zwar ein schwach vernickeltes Eisengalvano, dessen Nickelschicht aber nur als Vorteil erachtet werden kann. Eisengalvanos lassen sich nämlich, ohne Deformation zu erleiden, nur dann von Bleimatern abheben, auch wenn diese bis nahe zum Schmelzpunkt des Bleies erhitzt wurden, wenn diese eine ziemliche Dicke besitzen. Bei solchen von 0,15—0,2 *mm* Dicke treten bereits Schwierigkeiten auf.

Unter den Eisenplastikbädern sind noch diejenigen von SCHLÖTTER nach *D. R. P.* 309 271 (Ferrosulfatlösungen bei höheren Temperaturen), nach *D. R. P.* 305 156 (Perchloratbäder) sowie nach *D. R. P.* 300 164 (Perchloratbad mit Eisenchlorürgehalt) zu erwähnen.

Nickelgalvanoplastik. Für die Nickelgalvanoplastik kommen zunächst die Bäder von LANGBEIN, FÖRSTER und KUGEL (s. S. 486) in Betracht.

Ferner sei noch das „Nickelplastikbad W. P.“ der LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE erwähnt, das bei 70° unter Auflösung von 350—500 *g* des nicht bekanntgegebenen Salzes in 1 *l* Wasser bei einer Spannung von 1,5 *V* und einer Stromdichte von 2—3 *Amp./dm*² arbeitet. (Essigsäurezusatz wird empfohlen.) (PFANHAUSER, Galvanotechnik 1910, 774).

---

[1] DANNEEL. Bericht über die Ausstellung in Düsseldorf (1891). *Ztschr. Elektroch m.* 9, 99 [1903]; s. auch LANGBEIN, Handbuch 1903, 513.

Zur Erzeugung von Hartnickelgalvanos gibt PFANHAUSER ein Bad an, bestehend aus: 200 *g* Nickelsulfat, 100 *g* Kobaltsulfat, 50 *g* Natriumsulfat, 5 *g* Essigsäure, 1 *l* Wasser. Auf je 2 Nickelanoden nimmt man eine aus Kobalt. Die Temperatur soll tunlichst hoch, keinesfalls unter 70° gehalten werden.

Für das bei gewöhnlicher Temperatur benutzbare LANGBEINsche Nickel-Magnesium-Äthylsulfatbad können graphitierte Wachs- und Guttaperchamatrizen Verwendung finden. Auf die nach dem Verfahren von RAUSCHER erhältlichen Wachsmatrizen sei hier verwiesen. Für die heißen Bäder können nur Matrizen aus Kupfer oder Blei in Betracht kommen. Solche aus Kupfer müssen nach dem MATHIOTschen Verfahren behandelt werden, um die leichte Loslösung des Nickelniederschlags zu erzwingen. Man kann aber auch in einem gewöhnlichen Nickelbade eine dünne Nickelschicht auf der Kupfermatrize anbringen und dann 2—3mal mit einer 5%igen Lösung von Schwefelammonium übergießen. Nach dem Abspülen kann sofort die Matrize in das Nickelgalvanoplastikbad gebracht werden. Auch das Verfahren von REINFELD (s. o.) sei hier erwähnt. Um die Lostrennung der Bleiformen von der Nickelabscheidung zu ermöglichen, verweist PFANHAUSER auf das Verfahren der LANGBEIN-PFANHAUSER-WERKE, wonach auf den Bleiprägungen eine sehr dünne Schicht der verschiedenen Bleioxyde erzeugt wird, welche selbst die Feinheiten der Prägung von Klischees nicht beeinträchtigt.

Silber- und Goldgalvanoplastik. Zur Gewinnung von Reproduktionen in Silber und Gold werden cyanidische Bäder benutzt, die sich von den in der Galvanostegie gebräuchlichen durch einen wesentlich höheren Metallgehalt auszeichnen. Die Metallabscheidung wird, besonders die des Goldes, nur dünn gehalten und erhält eine Verstärkung im Kupferplastikbad.

Silberplastikbad: 90 *g* Kaliumsilbercyanid, 60 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser; Spannung 0,1 bis 0,3 *V*, Stromdichte 0,2—0,5 *Amp./dm²*; Anoden Silberplatten.

Goldplastikbad: 30 *g* Gold (anodisch gelöst oder 63 *g* Chlorwasserstoff-Goldchlorid, krystallisiert, übergeführt in Knallgold), 100 *g* Cyankalium, 1 *l* Wasser; Spannung 0,5 *V*, Stromdichte 0,1 *Amp./dm²*; Anoden Goldbleche.

Sowohl beim Silber- als auch Goldbade ist die Bewegung des Elektrolyten von wesentlichem Nutzen. Bezüglich der Formen sei erwähnt, daß alle, mit Ausnahme der Wachsformen, Verwendung finden können. Vorteilhaft ist es — da Guttapercha in geringem Grade von dem *konz.* Cyankalium angegriffen wird — eine gut mit Graphit durchgeknetete Guttapercha zu verwenden.

Kupfermatrizen bereitet man, wie bereits wiederholt erwähnt, nach dem Verfahren von MATHIOT vor. Auf Bleiformen schlagen sich die Edelmetalle nieder, ohne fest zu haften. Für Goldplastikbäder kann man auch auf der Form im Kupferplastikbade ein dünnes Kupferhäutchen erzeugen. Nach dem Niederschlagen des Goldes wird dann die auf der Oberfläche sitzende Kupferschicht mit Salpetersäure weggelöst. In ähnlicher Weise kann man feines Blattsilber und Blattkupfer auf die Form aufpressen und nach Erledigung der Arbeit durch Salpetersäure weglösen.

Für die Herstellung von Rohren, Blechen und Drähten wurden eine Reihe von Vorschlägen gemacht, die teils dem Elektrolyten, zum größeren Teil aber den dem Verfahren dienenden Apparaturen gelten. Da ihre Beschreibung hier zu weit führen würde, sei nur auf einige der neueren Patente verwiesen, z. B. *D. R. P.* 370118, 403687, 406909.

Literatur: BABLIK, Das Verzinken des Eisens. 1924. — BLÜCHER, Auskunftsbuch f. d. chem. Industrie. 1926. — BLUM und HAGOBOOM, Principles of Electroplating and Electroforming. New York 1924. — BUCHNER, Elektrol. Metallabsch. 1923. — Derselbe, Hilfsbuch f. Metalltechniker 1923. — CADIAT et DUBOST, Electricité industr. 1892. — CLAUDE-MICHEL, Galvanoplastik 1888. — COWPER-COWLES, Elektrolyt. Verzinkung. 1905. — Derselbe, Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel. 1904. — FERRINI, Galvanoplastica. 1882. — FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. 1922. — GORE, Electro-metallurgy 1877. — GRUBE, Grundzüge der angew. Elektrochemie. 1922. — HARTMANN, Das Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Verstählen, Verbleien. 1924. — HERING, Galvanoplastik in der Buchdruckerkunst. 1898. — HUGHES, Modernes Elektrolytisches Überziehen. 1927. — — JACOBI, Galvanoplastik 1840. — JAPING, Elektrolyse. 1884. — JORDIS, Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen. 1901. — KASELOWSKY, Galvanoplastik. 1900. — KNOBLOCH, Galvanismus. 1842. — KRAUSE, Galvanotechnik. 1925. — KREMANN, Elektrochem. Metallkunde. 1921. (Band 1, Teil 3,

von GUERTLER, Handbuch der Metallographie II.) — Derselbe, Elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen. 1914. — KRÜGER und REINBOTH, Gehaltsbestimmung galv. Bäder. — LANGBEIN, Elektrolytische Metallniederschläge. 1903. — LANGBEIN und FRIESNER, Galvanoplastik und Galvanostegie. 1904. — L. P. W.-Kalender (jährlich). — LANGE, Chem. Techn. Vorschriften. 1923. — MARTIN, Galvanoplastik und Galvanostegie. 1856, 1 und 2. — MICHEL, Metallniederschläge und Metallfärbungen. 1927. — PETERS, Galvanotechnik 1900, 1–4. — PFANHAUSER, Galvanoplastik. 1904. — Derselbe, Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. 1903. — Derselbe, Galvanotechnik. 1928. — Derselbe. Das Verchromungsverfahren. 1926. — SCAMONI, Heliographie. 1872. — SCHASCHL, Galvanostegie. 1886. — SCHLÖTTER, Galvanostegie. 1910/11, 1 und 2. — SCHUBERTH, Das Ätzen der Metalle. 1923. — SELLHORST, Galvanoplastik und Galvanostegie. 1888. — SITTENFELD, Buchdruckerei. 1891. — STEINACH und BUCHNER, Galvanoplastik und Galvanostegie. 1923. — STOCKMEIER, Galvanostegie und Galvanoplastik. 1899. — URQUHART, Elektroplating. 1880. — Derselbe, Elektrotyping. 1881. — VOLKMER, Galvanoplastik mit dynamoel. Maschinen. 1888. — WAHL, Galvanoplastic manipulations. 1883. — WALKER, Galvanoplastik. 1884. — WATT and PHILIP, Elektroplating. 1911. — WEISS, Galvanoplastik. 1909. — WERNER, Galvanoplastik. 1844. — WETSCH, Galvanostegische Schwarzbadniederschläge. 1910. — ZAPFE, Galvanotechniker. 1911.

G. Eger (*Stockmeier* †).

Gardan (*I. G.*), Kombinationspräparat gleicher Moleküle Pyramidon und Novalgin. Verwendung als Antineuralgicum. Pulver und Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

Gärung nennt man allgemein die durch Mikroorganismen hervorgerufene Zersetzung höhermolekularer Verbindungen zu niedrigermolekularen von geringerer Verbrennungswärme (bzw. geringerem Energiegehalt), wobei, meist unter Wärmeentwicklung, zum Teil gasförmige Produkte gebildet werden.

Die Erreger der Gärung sind niedere Pflanzen, einzellige Organismen ohne Chlorophyll, besonders Hefen, Schimmelpilze und Bakterien. Ursache der Gärung sind die in den Mikroorganismen enthaltenen Fermente (s. d. Bd. V, 152) oder Enzyme, die, von den lebenden Zellen produziert und für gewisse Lebensfunktionen bestimmt, in vielen Fällen auch nach Abtötung des lebenden Protoplasmas spezifische chemische Reaktionen auszulösen vermögen. Es gibt verschiedene Arten von Gärungen. Man bezeichnet die Gärungen entweder nach dem gebildeten Produkt oder nach dem Material, das vergoren wird, oder auch nach dem Gärungserreger.

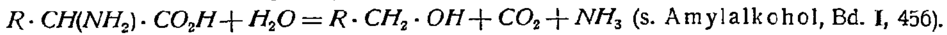
Gärsubstrat	Gärprodukt	Gärungserreger
Zuckergärung	Alkoholgärung (Bd. I, 652)	Hefegärung
Cellulosegärung	Essigsäuregärung (Bd. IV, 616)	Schimmelpilzgärung
Pektingärung	Milchsäuregärung (s. d.)	Bakteriengärung
Eiweißgärung	Buttersäuregärung (Bd. II, 705)	(Fäulnis)
Aminosäuregärung	Citronensäuregärung (Bd. III, 446)	(s. bezüglich Erreger
Harnstoffgärung	Methangärung (Bd. I, 73)	auch Mykologie, technische).
	Wasserstoffgärung	
	Acetongärung (Bd. II, 710)	

Das Hauptmaterial für die typischen Gärungen bilden Kohlenhydrate und Eiweißarten. Die höhermolekularen Kohlenhydrat- und Eiweißverbindungen sind aber direkt nicht vergärbar, sondern bedürfen erst der Aufspaltung zu einfachmolekularen Substanzen durch hydrolytisch wirkende Enzyme (Cellulasen, Amylasen, Pektinasen, Maltase, Saccharase, Lactase u. s. w. und Proteasen, Peptidasen u. s. w.). Der eigentlichen Gärung unterliegen deshalb erst die aus Kohlehydraten und Eiweißarten abgespaltenen Monosaccharide (Glucose, Fructose, Galaktose u. s. w.) und Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin, Valin, Tyrosin, Tryptophan u. s. w.). Die von WILLSTÄTTER vertretene Ansicht, daß Maltose und Saccharose ohne vorherige Spaltung auch direkt von Hefen vergoren werden, wird von EULER und JOSEPHSON bestritten.

Die bekannteste und technisch wichtigste Gärung ist die Alkoholgärung des Zuckers (Traubenzucker, Bd. I, 652), auch alkoholische Hefegärung genannt. Man versteht darunter die durch Einwirkung der Hefepilze bewirkte Zerlegung des Zuckers in Äthylalkohol und Kohlendioxyd. Sie verläuft zu 94–95% nach der von GAY-LUSSAC aufgestellten Gärungsgleichung: $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5 \cdot OH + 2\,CO_2$.

Als Nebenprodukte dieser Gärung treten regelmäßig Acetaldehyd, Glycerin, Bernsteinsäure und Fuselöl (Amylalkohole und Homologe u. s. w.) auf.

Fuselöl und Bernsteinsäure sind Produkte einer neben der eigentlichen Zuckergärung verlaufenden alkoholischen Gärung der Aminosäuren bzw. des Eiweißes des Nährsubstrats und der Hefezellen, die wiederum eine Folge des Eiweißstoffwechsels der lebenden Hefepilze ist (F. EHRLICH). Monoaminosäuren werden dabei nach der Gleichung abgebaut:



$$R \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H + H_2O = R \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2 + NH_3$$ (s. Amylalkohol, Bd. I, 456).

Außer flüchtigen Alkoholen, wie Isobutylcarbinol aus l-Leucin, d-Amylalkohol aus d-Isoleucin und Isobutylalkohol aus d-Valin, entstehen hierbei auch nichtflüchtige krystallisierte Alkohole, die dem Gärgut durch Äther entzogen werden können, wie Tyrosol (p-Oxyphenyläthylalkohol) aus Tyrosin, Tryptophol (β-Indolyläthylalkohol) aus Tryptophan u. s. w. Sie treten zum Teil in Esterform, an verschiedene organische Säuren gebunden, auf und tragen wesentlich zur Bildung des Gäraromas, der Weinblume u. s. w. bei (F. EHRLICH, *B.* **40**, 1027 [1907]; **44**, 139 [1911]; **45**, 883 [1912]).

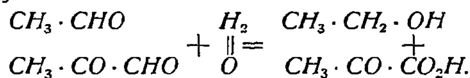
Aus Aminodicarbonsäuren bilden sich Dicarbonsäuren, z. B. Bernsteinsäure aus Glutaminsäure (F. EHRLICH, *Biochem. Ztschr.* **18**, 391 [1909]).

Die Alkoholgärung des Zuckers wird durch eine Anzahl im Innern der Hefezellen wirkender Enzyme ausgelöst, die, unter dem Sammelbegriff „Zymase" von E. BUCHNER (*B.* **30**, 117 sowie Bd. IV, 618) entdeckt, die Zerlegung in Alkohol und Kohlendioxyd stufenweise, zum Teil nach Art gekoppelter Reaktionen, herbeiführen. Zwischenprodukte sind dabei das Methylglyoxal $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$ und weiterhin die Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$, die durch ein besonderes, von C. NEUBERG und H. WASTENSON entdecktes Hefeenzym, die Carboxylase (*B.* **44**, 2477 [1911]), nach der Gleichung:



$$CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CHO + CO_2$$

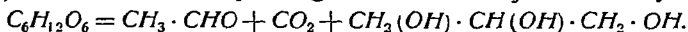
in Acetaldehyd und Kohlendioxyd zerlegt wird. Der Acetaldehyd geht dann durch eine Oxydoreduktion (CANNIZZAROsche Reaktion) von je 1 *Mol.* mit je 1 *Mol.* Methylglyoxal in Äthylalkohol und Brenztraubensäure über:



$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CHO \\ CH_3 \cdot CO \cdot CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ \| \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH \\ + \\ CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H. \end{matrix}$$

Die Brenztraubensäure zerfällt nunmehr von neuem carboxylatisch, und das Methylglyoxal wird aus Zucker nachgebildet (erste Vergärungsform des Zuckers). Daß Methylglyoxal als Abbauprodukt des Zuckers unter der Wirkung von Hefeenzym in reichlichen Mengen entsteht, haben jüngst C. NEUBERG und KOBEL (*Biochem. Ztschr.* **203**, 463 [1928]; **210**, 466 [1929]) sichergestellt und damit den Beweis geliefert, daß Methylglyoxal, wie es die Theorie verlangt, tatsächlich im Mittelpunkt der Zuckerdissimilationsprozesse steht.

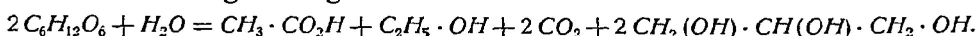
Als zweite Vergärungsform des Zuckers (NEUBERG, FÄRBER, REINFURTH, 1916 und 1918) kennt man die Spaltung in Acetaldehyd und Glycerin:



$$C_6H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CHO + CO_2 + CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH.$$

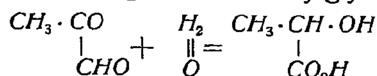
Sie tritt ein, wenn durch Zugabe von schwefligsauren Salzen bei der Gärung der Acetaldehyd von dem Sulfit gebunden wird (Abfangverfahren). Der reduktive Ausgleich zur Fixierung des Oxydationsproduktes Acetaldehyd besteht in der Bildung von Glycerin.

Die dritte Vergärungsform des Zuckers wird in alkalischer Lösung (z. B. mit Soda) erreicht (NEUBERG und HIRSCH 1919). Wie bei der zweiten Vergärungsform entstehen Glycerin und Acetaldehyd. Letzterer wird aber im alkalischen Milieu durch ein Enzym der Hefe zu Äthylalkohol und Essigsäure dismutiert. Die Gesamtgleichung lautet:



$$2\,C_6H_{12}O_6 + H_2O = CH_3 \cdot CO_2H + C_2H_5 \cdot OH + 2\,CO_2 + 2\,CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Ein weiteres Dismutationsenzym, das sich in der Hefe und in allen gärenden Mikroorganismen vorfindet, ist die 1913 von NEUBERG, DAKIN und DUDLEY entdeckte Ketonaldehydmutase. Sie führt glatt das Methylglyoxal in Milchsäure über:



und ist für die Entstehung dieses wichtigen Stoffwechselproduktes aller Zellen verantwortlich.

Die rein anoxybiontische Bildung von Milchsäure ist nicht nur bei Gärungsvorgängen, sondern auch bei der Atmung beobachtet worden. Dies bildet die Grundlage für die auf PASTEUR, PFLÜGER, STOKLASA und MEYERHOF zurückgehende Auffassung, daß Gärung und Atmung nicht mehr Gegensätze sind, sondern nebeneinander verlaufen. Nach dieser Auffassung erfolgt zunächst Bildung von C_3-Körpern im Sinne des Schemas von NEUBERG (s. o.). Der weitere Verlauf — Oxybiose oder Anoxybiose — hängt vom Zutritt des Sauerstoffes ab. Im Muskel z. B. wird die anoxybiontisch entstandene Milchsäure bei Zutritt von Sauerstoff zum größten Teil ($^2/_3$—$^5/_6$) über Methylglyoxal als Zwischenprodukt wieder assimiliert und nur der Rest veratmet; dabei verlaufen Abbau und Synthese vielleicht in gekoppelter Reaktion, und es wird nur gerade die für den Energiebedarf der Synthese erforderliche Milchsäure oder ihr Äquivalent oxydiert. Nach NEUBERG und GORR (1924) setzt die Resynthese schon am Methylglyoxal, d. h. vor dessen Stabilisierung zu Milchsäure, ein.

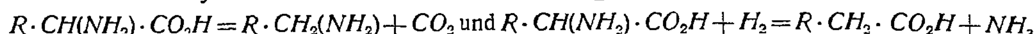
Atmung und Gärung können also durch die gleichen Fermentgruppen katalysiert werden. Für die Gesamtheit der Fermente, welche *C-C*-Bindungen spalten unter Lieferung von freier Energie, prägten NEUBERG und C. OPPENHEIMER die Bezeichnung Desmolasen (s. Fermente, 5. Aufl., 2. Bd., 1213ff.). Für den Abbau der Kohlenhydrate C_6 zu C_3-Körpern kann jetzt die Glycolase, das Methylalkohol liefernde Teilenzym der Apozymase, verantwortlich gemacht werden (NEUBERG und KOBEL); vorauf geht der erste Angriff, die Phosphorylierung. Bei der Gärung entsteht dann das Kohlendioxyd „anoxybiontisch durch Hin- und Herschieben des Wassers" bezw. von *H* und *OH* (Oxydoredukasen) und schließliche Decarboxylierung im Sinne der Befunde von NEUBERG. Analog dürfte das Kohlendioxyd bei der Atmung durch die kombinierte Wirkung von Oxydoredukasen und Carboxylasen gebildet werden. Eine reinoxydative Bildung von Carboxylgruppen oder gar von CO_2 findet nicht statt. Die Kohlenstoffgerüste werden durch „Oxydasen" nicht angegriffen, eine Feststellung, die für die Beurteilung der biologischen Rolle dieser Fermente von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Es ist häufig vermutet worden, daß der vergärende Zucker zuvor an Phosphorsäure gebunden wird. Anfangs hatte HARDEN (1905) angenommen, daß ein Hexose-di-phosphat von Bedeutung sei. Da NEUBERG (1917) nachwies, daß dieses von lebender Hefe weder gebildet noch vergoren wird, kann es für den Gärakt kaum besondere Bedeutung haben. Neuerdings denkt man mehr an ein Hexose-mono-phosphat. Dieses wird durch lebende Hefe vergoren, aber langsamer als freier nicht phosphorylierter Zucker (NEUBERG und KOBEL 1927). Somit ist die Rolle des Phosphats noch nicht geklärt. Für das Zustandekommen einer Phosphatveresterung ist das Coferment der Hefe, ein in ihr enthaltener kochbeständiger Aktivator, erforderlich (Virtanen; v. EULER 1926). Vermutlich liegt der Sinn der Phosphorylierung in der Umwandlung der gärfähigen Zucker ineinander. Vergoren wird jedenfalls immer freier Zucker, der durch das Ferment Phosphatase aus dem Ester wieder abgelöst worden ist.

Die übrigen Kohlenhydratgärungen sind meist Stoffwechselprozesse von Bakterien oder Schimmelpilzen, bei denen mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls bestimmte Enzyme die Hauptrolle spielen. Doch ist bisher nur für die Gärung der Milchsäure- und Essigsäurebakterien der Nachweis eines charakteristischen Enzyms gelungen (E. BUCHNER und MEISENHEIMER, *B.* **36**, 634 [1903]).

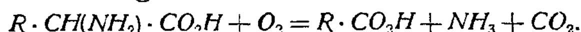
Die Pektin- und Cellulosegärung besitzt technische Bedeutung für die Flachsröste (Bd. V, 382), die Tabakgärung und ähnliche Prozesse. Durch Einwirkung bestimmter Bakterien bilden sich dabei außer niederen Fettsäuren und Kohlendioxyd häufig auch Wasserstoff und Methan.

Auch die Fäulnis ist als eine Art Gärung des Eiweißes bzw. der durch andere Enzyme zuvor daraus abgespaltenen Aminosäuren aufzufassen. Der Hauptsache nach findet dabei durch eine Reihe der verschiedenartigsten Mikroorganismen, besonders von Bakterien, eine Zerlegung der Aminosäuren in Fettsäuren und Amine, Ammoniak und Kohlendioxyd statt im Sinne der Gleichungen



$$R \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H = R \cdot CH_2(NH_2) + CO_2 \text{ und } R \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H + H_2 = R \cdot CH_2 \cdot CO_2H + NH_3$$

Außer diesen Vorgängen der Decarboxylierung und Desaminierung kommt auch weitere Kohlenstoffkettenverkürzung durch oxydative Vorgänge hierbei in Frage, etwa im Sinne der Gleichung:



$$R \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H + O_2 = R \cdot CO_2H + NH_3 + CO_2.$$

Als Beispiel sei der Übergang der Glutaminsäure in Bernsteinsäure (F. EHRLICH) oder in Buttersäure (C. NEUBERG) erwähnt.

Typisch für die Fäulnis ist außerdem die weitgehende Zersetzung von Aminosäuren, wie Tyrosin und Tryptophan, zu Derivaten des Phenols bzw. zu Indol und Skatol, ferner die Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Mercaptan aus der Cystingruppe des Eiweißes, die zur Bildung besonders übelriechender, für die Fäulnis charakteristischer Produkte führt. *Felix Ehrlich.*

Gase, verdichtete und verflüssigte. Diejenigen Elemente und Verbindungen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalen Bedingungen im gasförmigen Aggregatzustande befinden, haben erst später als die unübersehbare Anzahl der festen und flüssigen Stoffe Anwendung in der Technik gefunden. Das erklärt sich aus der Eigenschaft der Gase, jeden ihnen zur Verfügung stehenden Raum vollkommen auszufüllen, so daß zu ihrer Isolierung und Aufbewahrung allseitig geschlossene und im Verhältnis zur Masse des Gases außerordentlich große Gefäße notwendig sind. Die Verwendung der gasförmigen Stoffe fand daher bis vor einigen Jahrzehnten nur auf wenigen Gebieten statt, wie dies z. B. in dem Aufsatz über Ballongase (Bd. II, 63) und dem über Beleuchtung (Bd. II, 163) ausgeführt ist.

Die Erkenntnis der technisch wertvollen Eigenschaften einer Reihe von gasförmigen Stoffen führte im ersten Drittel des 19. Jahrhunderts zu Versuchen, Gase in größerem Maßstabe zu verflüssigen, nachdem durch die Experimente von NORTHMORE, FARADAY u. a. erwiesen war, daß die Verflüssigung aller Gase mit Ausnahme der wenigen, damals als permanent bezeichneten, möglich sei.

FARADAY, THILORIER, MARESKA u. a. erzielten die Verflüssigung von Gasen dadurch, daß sie diese in geschlossenen Gefäßen auf chemischem Wege erzeugten, bis in dem Gefäß ein genügend hoher Druck entstand, um die Gase durch äußere Abkühlung oder durch teilweise Verdampfung in flüssige Form bringen zu können. Da auf diese Weise größere Mengen verflüssigter Gase nicht erhältlich waren, ging NATTERER im Jahre 1830 dazu über, Gase mittels einer Pumpe zu verdichten und zu verflüssigen. Die Konstruktion der auf diesem Prinzip beruhenden Verdichtungsapparate, der eigentlichen Kompressoren, hat aber erst im letzten Drittel des 19. Jahrhunderts solche Fortschritte gemacht, daß erst von diesem Zeitpunkt an von einer wirklichen Technik der verdichteten und verflüssigten Gase gesprochen werden kann. Diese Entwicklung hat besonders im letzten Jahrzehnt ein außerordentliches Ausmaß angenommen, indem gerade die weltumfassenden Industrien der Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus der Luft, der Fetthärtung, der Hydrierung von Teer u. s. w., ferner auch die immer weiter in das Kulturleben der Menschheit eindringende Kälteindustrie sich der verdichteten und verflüssigten Gase in ungeheurem Umfange bedienen.

Bevor jedoch die Kompressoren und die Nebenapparate bis zu dem jetzt erreichten hohen Stande technischer Vollkommenheit gebracht werden und bevor das Arbeiten und der Verkehr mit verdichteten Gasen bis zu dem heutigen Umfang sich entwickeln konnten, war für den Ingenieur und den Techniker die genaue Kenntnis der bei der Kompression von Gasen auftretenden allgemeinen Erscheinungen, sowie der physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Gase erforderlich. Auf diesen Gebieten hat eine große Anzahl Forscher zum Teil sehr eingehende Untersuchungen angestellt; außer den bereits erwähnten sind hier zu nennen VAN DER WAALS, REGNAULT, RAYLEIGH, THOMSON, CLAUSIUS, DEWAR, OLSZEWSKY, WROBLEWSKI, KAMERLING-ONNES, PICTET, CAILLETET, LINDE, LANGE, RASCH und viele andere. Siehe hierüber auch: Flüssige Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kälteerzeugung und die übrigen, die einzelnen Gase behandelnden Artikel.

Geschichtliches. Im Jahre 1878 konstruierte W. RAYDT als erster eine technisch brauchbare Maschine zur Verflüssigung von Kohlendioxyd; der Kompressor wurde von der HANNOVERSCHEN MASCHINENBAU-A.-G. vorm. G. EGGESTORF gebaut, von FRIEDRICH KRUPP übernommen und verbessert. Die erste regelrechte Fabrikation von flüssigem Kohlendioxyd wurde im Jahre 1881 von der Firma KUNHEIM & Co., Berlin, und der von ihr begründeten A.-G. FÜR KOHLENSÄUREINDUSTRIE aufgenommen. Die erste technisch brauchbare Chlorverflüssigung wurde nach dem Verfahren der *BASF, D. R. P.* 50329, im Jahre 1888 ausgeführt und das Chlor von der Chemischen Fabrik RHENANIA in den Handel gebracht. Flüssiges Schwefeldioxyd wurde zuerst von PICTET nach dem *D. R. P.* 22365 im Jahre 1878 dargestellt (Auskrystallisieren der Schwefligsäure-Hydrate bei -10^0 und Verdichten des daraus gewonnenen wasserfreien SO_2); doch hat erst das Auskochverfahren von HÄNISCH und SCHROEDER, *D. R. P.* 26181 u. a., im Jahre 1883 zu einer größeren fabrikmäßigen Darstellung geführt (vgl. Schweflige Säure). Flüssiges Ammoniak wurde um das Jahr 1881 herum aus Amerika für Eismaschinen in den Handel gebracht, während man in Deutschland die Eismaschinen ursprünglich mit Salmiakgeist betrieb, wobei sich das flüssige Ammoniak innerhalb der Maschine bildete. Die Fabrikation von flüssigem Ammoniak (vgl. Bd. I, 360) wurde im Jahre 1885 von KUNHEIM & CO., Berlin-Niederschöneweide, aufgenommen. Die erste industrielle Darstellung von verdichtetem Sauerstoff wurde in Deutschland ebenfalls im Anfang der Achtzigerjahre in der Fabrik von DR. ELKAN, Berlin, nach dem Verfahren der Gebrüder BRIN, *D. R. P.* 15298 u. a., aus Bariumoxyd durchgeführt. Etwas später stellte ROMMENHÖLLER Sauerstoff nach dem Verfahren von KASSNER, *D. R. P.* 52459, mittels Calciumplumbats her (vgl. Sauerstoff), bis schließlich die flüssige Luft (s. d.) das hauptsächlichste Ausgangsprodukt wurde. Verdichteter Wasserstoff ist von den verschiedensten Seiten gleichzeitig in den Handel gebracht worden, so daß hier nur auf die Spezialabhandlung verwiesen werden kann. Verdichteter Stickstoff wird erst seit 1903 in größeren Mengen hergestellt, nachdem eine diesbezügliche Anregung von KNIETSCH auf dem V. Internationalen Chemikerkongreß gegeben worden war. Die technische Gewinnung und Verdichtung der Edelgase, insbesondere von Argon und Helium, wird erst seit einigen Jahren in erwähnenswertem Umfange ausgeführt. Näheres unter Edelgase, Bd. IV, 103. Stickoxydul kam gegen 1885 hauptsächlich aus England in den Handel. Chlormethyl wurde Ende der Achtzigerjahre von Frankreich aus für Eismaschinen vorgeschlagen und zu diesem Zweck in flüssiger Form in den Handel gebracht. Eine Art Leuchtgas wurde zuerst im Jahre 1903 von der Firma RIEDINGER & BLAU, Augsburg, flüssig hergestellt und unter dem Namen Blaugas in den Handel gebracht. Unter diese Gruppe fällt auch das Z-Gas (verflüssigtes Ölgas) sowie die neuerdings als Triebgas für ZEPPELIN-Luftschiffe verwendeten Ölgasabarten. Die technische Verflüssigung des Acetylens wurde vor etwa 30 Jahren in den verschiedensten Ländern aufgenommen, wegen der Explosivität des verflüssigten Acetylens aber bald verboten, so daß seit etwa 25 Jahren nur noch verdichtetes, in Aceton gelöstes Acetylen (s. d. Bd. I, 155) im Handel ist. Erwähnt sei ferner noch, daß das bei der Zerlegung der Koksofengase durch Tiefkühlung nach dem Verfahren von BRONN und CONCORDIA BERGBAU A.-G. OBERHAUSEN anfallende Gemisch von Methan mit etwa 8–10% Äthylen in verdichtetem Zustande in den Handel kommt und zur autogenen Schweißung Verwendung finden soll (BRONN, *Ztschr. kompr. flüss. Gase* 25, 53; *Ztschr. angew. Chem.* 1929, 760).

Die technische Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff und flüssigem Chlorwasserstoff ist bisher noch nicht in Angriff genommen worden, obwohl die physikalischen Eigenschaften beider Gase dem nicht entgegenstehen würden. Beim Schwefelwasserstoff liegt wohl z. Z. noch kein Bedarf vor; auch wäre der Verkehr mit dem verflüssigten Gase wegen seiner außerordentlichen Giftigkeit sehr gefährlich. Die Verflüssigung von Chlorwasserstoff bietet große technische Schwierigkeiten, da das Gas schon bei geringstem Feuchtigkeitsgehalt alle Apparatenteile und Behälter stark angreift.

In neuester Zeit plant man, Äthylenoxyd (s. Bd. I, 736), ferner Methyläther, Butadien und Propylen in technischem Maßstabe herzustellen und verflüssigt in den Handel zu bringen; doch ist Näheres darüber noch nicht bekanntgegeben.

Über verflüssigte Blausäure s. unter Cyanverbindungen Bd. III, 476.

Theoretisches. Bevor in den nachstehenden Ausführungen die Technik der verflüssigten Gase näher behandelt werden kann, ist es zum Verständnis der dabei in Betracht kommenden Verhältnisse erforderlich, die allgemeinen physikalischen

Gesetze und Begriffe, sowie die besonderen physikalischen Eigenschaften der verschiedenen verdichteten und verflüssigten Gase kurz zu erläutern. Im übrigen muß betreffs weiterer Einzelheiten auf die Lehrbücher der Physik verwiesen werden.

Jedes Gas läßt sich sowohl durch Druckerhöhung als auch durch Temperaturerniedrigung auf ein kleineres Volumen, andererseits durch Druckverminderung oder durch Temperaturerhöhung auf ein größeres Volumen als das ursprünglich vorhandene bringen. Die dabei herrschenden Gesetzmäßigkeiten werden durch das BOYLE-MARIOTTEsche und durch das GAY-LUSSACsche Gesetz zum Ausdruck gebracht. Das erste sagt aus, daß das Volumen eines Gases umgekehrt proportional dem Druck ist, daß also z. B. Vermehrung des Druckes auf das Doppelte eine Verminderung des Volumens auf die Hälfte zur Folge hat. Nach dem Gesetz von GAY-LUSSAC unterliegt ein Gas bei Temperaturveränderungen einer Volumänderung, die dem Verhältnis der vom absoluten Nullpunkt an gerechneten Temperaturen entspricht. Die Maßeinheit für diese Volumenänderung ist der Ausdehnungskoeffizient, und dieser ist, wie zahlreiche Untersuchungen von GAY-LUSSAC, REGNAULT u. a. ergeben haben, innerhalb gewisser Grenzen für alle Gase, unabhängig von ihrer chemischen Natur, gleich; er beträgt 0,00367 oder abgekürzt $^1/_{273}$. Die beiden Grundgesetze haben aber nur für ideale Gase Gültigkeit, d. h. nur dann, wenn die gegenseitige Anziehung der Moleküle verschwindend klein ist. Je mehr sich die Gasmoleküle einander nähern, sei es durch Kompression oder durch Temperaturerniedrigung, desto mehr tritt diese Anziehung der Moleküle in Erscheinung und desto mehr weichen die tatsächlichen Volumina von den theoretisch ermittelten Werten ab. Das Volumen eines Gases nimmt dann z. B. in stärkerem Verhältnis ab, als der Druck zunimmt. Der Unterschied zwischen dem tatsächlichen und dem aus den Grundgesetzen errechneten Volumen ist umso größer, je mehr sich das Gas seinem kritischen Zustande, d. h. demjenigen nähert, bei welchem Verflüssigung eintritt[1]. Daraus ist zu folgern, daß bei den in der Technik im allgemeinen vorkommenden Drucken und Temperaturen diejenigen Gase, welche leicht zu verflüssigen sind, größere Abweichungen von den Grundgesetzen zeigen müssen, als die früher als permanent bezeichneten Gase, welche nur schwer in den flüssigen Zustand übergeführt werden können (vgl. Tabelle II, S. 526).

Wird ein Gas bei gleichbleibender Temperatur einem steigenden Druck ausgesetzt, so folgt es dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz immer weniger, bis plötzlich ein Punkt erreicht wird, bei dem eine weitere Volumverminderung keine Drucksteigerung im Gefolge hat; dieser Druck heißt der Sättigungsdruck des Gases bei der betreffenden Temperatur. Ist der Sättigungsdruck erreicht, so ist gleichzeitig zu beobachten, daß ein Teil des Gases sich in flüssiger Form abscheidet und daß der flüssige Anteil wachsen kann, ohne daß der Druck des Systems zunimmt. Diese Erscheinung tritt jedoch nicht unter allen Bedingungen ein, sondern es gibt für jedes Gas eine Temperaturgrenze, die nicht überschritten werden darf, wenn noch Verflüssigung erzielt werden soll. Diese Temperatur ist die kritische Temperatur des betreffenden Gases, und es gelingt auch bei Anwendung allerhöchster Drucke nicht, Gase oberhalb ihrer kritischen Temperatur zur Verflüssigung zu bringen. Der Druck, den ein flüssiges Gas bei seiner kritischen Temperatur ausübt, ist der kritische Druck (vgl. Tabelle I, H und I, S. 526). Diejenige Temperatur, bei welcher der Druck eines verflüssigten Gases den Druck der Atmosphäre gerade zu überwinden vermag, wobei also die Spannkraft (Tension) seiner Dämpfe 1 *Atm.* beträgt, ist der Siedepunkt des betreffenden verflüssigten Gases (vgl. Tabelle I, F, S. 526).

---

[1] Bei außerordentlich hohen Drucken nimmt der Ausdehnungskoeffizient infolge des Widerstandes, den die Moleküle weiterer gegenseitiger Annäherung entgegensetzen, wieder, u. zw. schließlich sehr stark, ab.

Wird ein Gas durch Drucksteigerung auf ein geringeres Volumen gebracht, d. h. wird es komprimiert, so wird es infolge der Arbeitsleistung warm. Die hierbei freiwerdende Wärmemenge ist entsprechend dem Gesetz von ROBERT MAYER über die Erhaltung der Kraft gleich der Wärmemenge, welche erforderlich ist, um das Gas vom kleineren auf das größere Volumen zur Ausdehnung zu bringen. Da nach dem bereits besprochenen Gesetz von GAY-LUSSAC das Volumen eines Gases bei Erwärmung um 1^0 um $^1/_{273}$ zunimmt, so muß also umgekehrt die mechanische Verdichtung des Gases um $^1/_{273}$ dasselbe um 1^0 erwärmen. Die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 *g* eines Gases um 1^0 zu erwärmen, ist die spezifische Wärme des betreffenden Gases, wobei die des Wassers bei $15^0 = 1$ gesetzt wird. Die spezifische Wärme der Gase ist verschieden groß, je nachdem man bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck arbeitet. Da im letzten Falle die zugeführte Wärmemenge neben der inneren Arbeit an den Molekülen auch noch Arbeit in Form der Überwindung des äußeren Druckes zu leisten hat, so ist die spezifische Wärme bei konstantem Druck größer als diejenige bei konstantem Volumen, wobei übrigens das Verhältnis beider spezifischen Wärmen nicht für alle Gase gleich ist.

Wie nun also zur Erwärmung eines Gases um einen bestimmten Betrag eine von der Natur des Gases abhängige Wärmemenge erforderlich ist, ebenso ist dies auch der Fall, um ein verflüssigtes Gas in den gasförmigen Zustand überzuführen. Das Maß für diese Wärmemenge ist die Verdampfungswärme, d. i. diejenige Wärmemenge (Calorien), die zur Umwandlung von 1 *kg* verflüssigtem Gas in Dampf gleicher Temperatur notwendig ist; sie entspricht der Kondensationswärme, d. h. derjenigen Wärmemenge, die bei dem umgekehrten Prozeß entsteht. Beide Werte verringern sich mit steigender Temperatur, bis sie bei der kritischen Temperatur des betreffenden Gases gleich Null werden. Auf diese Verhältnisse muß bei der Eis- und Kälteerzeugung (s. d.) Rücksicht genommen werden (Tabelle VI, S. 528).

Soll ein Gas durch Druck verdichtet werden, so ist dazu Kraft erforderlich; die Größe dieser Kraft ist abhängig von dem Grade der Volumverminderung und von der Höhe der durch die Kompression verursachten Temperatursteigerung. Verbleibt die bei der Kompression entstehende Wärme im Gase, so spricht man von einer adiabatischen Kompression, wird dagegen die Wärme durch Kühlung abgeleitet, so hat man es mit einer isothermischen Kompression zu tun. Es ist aus dem GAY-LUSSACschen Gesetz zu entnehmen, daß eine auf ein bestimmtes Volumen verdichtete Gasmenge einen umso höheren Druck ausübt, je wärmer sie ist; daraus folgt, daß die adiabatische Kompression eine größere Arbeitsleistung erfordert als die isothermische, was bei der Kompression der Gase besonders beachtet werden muß (Tabelle VII, S. 528).

Die Dichte eines Gases ist die Zahl, welche angibt, wie sich das Gewicht eines bestimmten Volumens zu dem Gewicht des gleichen Volumens eines Vergleichsgases verhält. Meistens nimmt man als Vergleichsgas die Luft ($1\,l = 1{,}29306\,g$), gelegentlich auch Wasserstoff oder Sauerstoff, wobei in allen Fällen, um Vergleichswerte zu erhalten, eine einheitliche Temperatur, nämlich 0^0, und ein einheitlicher Druck, nämlich 760 *mm* Quecksilber, zugrunde gelegt werden muß (Tabelle I, A, S. 526). Während sich aber die Dichte der gasförmigen Stoffe bei Änderung der Temperatur und des Druckes den Gasgesetzen entsprechend ändert, ist dies bei verflüssigten Gasen nicht der Fall. Hierbei ist vielmehr die Veränderung der Dichte abhängig von bestimmten Eigenschaften des betreffenden verflüssigten Gases, nämlich von dessen spezifischer Ausdehnung durch Wärme und von der Zusammendrückung durch Drucksteigerung. Als Maßeinheit für die Ausdehnung durch Wärme dient der Ausdehnungskoeffizient, welcher angibt, um den wievielten Teil die Volumeinheit sich bei Erwärmung um 1^0 ausdehnt. Alle verflüssigten Gase zeigen, je mehr sie sich ihrer kritischen Temperatur und damit ihrem gasförmigen Zustande nähern, wachsende Ausdehnungskoeffizienten, und diese werden schließlich sogar

größer als dem von GAY-LUSSAC bestimmten Wert 0,00367 für die idealen Gase entspricht (Tabelle IV, S. 527).

Das Maß für die obenerwähnte Zusammendrückung durch Drucksteigerung ist der Zusammendrückbarkeitskoeffizient, d. i. das Verhältnis des Ausdehnungskoeffizienten zur Drucksteigerung. Aus Tabelle V, S. 527 ist ersichtlich, daß die verflüssigten Gase eine sehr viel größere Zusammendrückbarkeit aufweisen als die sonstigen Flüssigkeiten, und daß sich hierin besonders Kohlendioxyd und Stickoxydul auszeichnen, worauf später noch besonders eingegangen werden wird.

Nachstehende Tabellen geben die Zahlenwerte der bisher kurz erläuterten physikalischen Eigenschaften für diejenigen Gase, deren Verdichtung oder Verflüssigung in der Technik ausgeübt wird. Die näheren Angaben über die chemischen Eigenschaften und über die Gewinnung der Gase sind dagegen bei den betreffenden Kapiteln verzeichnet. Die Zahlenwerte der Tabellen entstammen teilweise den „Physikalisch-chemischen Tabellen" von LANDOLT und BÖRNSTEIN, Springer, Berlin 1905, teilweise dem Buch von TEICHMANN, Komprimierte und verflüssigte Gase, Knapp, Halle 1908. Außerdem sind einige Tabellen zusammengestellt worden, indem eine große Anzahl von Originalarbeiten der verschiedensten Forscher verwendet wurde, von deren Einzelaufzählung abgesehen werden mußte, weil dadurch die Übersichtlichkeit der Tabellen gelitten hätte. Zum Teil sind auch Mittelwerte aus voneinander abweichenden Bestimmungen verschiedener Beobachter eingesetzt.

Physikalische Konstanten der Gase.

Tabelle I.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	D 0° 760 *mm* Luft = 1	Gewicht von 1 *l* Gas bei 0° 760 *mm* in *g*	1 *kg* Gas entspricht *l* Gas 0° 760 *mm*	*Spez. Gew.* des flüssigen Gases bei 15° Wasser 4° = 1	Dampfdruck des flüssigen Gases bei 15° *Atm.* absolut	Siedepunkt *Kp* 760 Grad	*Schmelzp* Grad	Kritische Temperatur Grad	Kritischer Druck *Atm.*
Acetylen	0,8988	1,620	617	0,420 (10°)	37,9	−84	−81	37	68
Äthan	1,038	1,3421	746	0,466	32,3	−84	−171	35	45
Äthylamin . . .	1,558	2,0141	497	0,689	0,9	18	−85	177	66
Äthylen	0,9684	1,252	798	0,310 (6°)	46 (6°)	−103	−169	10	51
Ammoniak . . .	0,5895	0,7621	1 312	0,6138	7,14	−38,5	−75	131	113
Argon	1,379	1,782	561	1,212 (−186°)	–	−186	−190	−121	51
Chlor	2,4494	3,1666	316	1,4273	5,75	−33,6	−102	146	94
Chloräthyl . . .	2,2280	2,8804	347	0,921 (0°)	1,09	12,5	−143	182	54
Chlorkohlenoxyd	3,4168	4,4172	227	1,392	1,35	8,2	−118	?	?
Chlormethyl . .	1,7438	2,2543	443	0,917 (17°)	4,10	−24	−104	142	73
Helium	0,1382	0,1787	5 596	0,122 (−269°)	–	−269	−272	−268	2
Kohlenoxyd . .	0,9673	1,2506	800	0,7676 (−184°)	–	−190	−207	−140	36
Kohlendioxyd .	1,5201	1,9652	509	0,814	52,17	−78	−65	31,35	72,9
Krypton	2,868	3,654	274	2,16 (−152°)	–	−152	−169	−63	54
Methan	0,5539	0,7160	1 396	0,466 (−160°)	–	−160	−184	−96	50
Methylamin . .	1,0737	1,388	720	0,699 (−11°)	–	−6	?	155	72
Neon	0,695	0,9004	1 111	0,456 (−233°)	–	−233	−253	−228	27
Sauerstoff . . .	1,1055	1,4292	700	1,106 (−183°)	–	−183	−218	−119	51
Schwefeldioxyd .	2,2131	2,8611	350	1,3964	2,72	−10	−79	155	79
Stickoxydul . .	1,5229	1,9688	508	0,800	49,77	−90	−115	36	75
Stickstoff . . .	0,9701	1,2542	789	0,7914 (−196°)	–	−196	−211	−146	35
Stickstofftetroxyd	3,1812	4,1126	243	1,451	0,76	26	11	171	100
Wasserstoff . .	0,0697	0,0900	11 106	0,0763 (−253°)	–	−253	−259	−234	20
Xenon	4,49	5,717	175	3,52 (−107°)	–	−107	−140	15	57

Tabelle II. Beispiele der Abweichung des tatsächlichen Ausdehnungskoeffizienten vom theoretischen Wert $^1/_{273} = 0,00367$, entsprechend dem Gesetz von GAY-LUSSAC.

Wasserstoff	Helium	Stickstoff	Schwefeldioxyd	Kohlendioxyd
1 *Atm.* 0,00366	1 *Atm.* 0,00366	1 *Atm.* 0,00367	0° 1 *Atm.* 0,00413	0° 1 *Atm.* 0,00363
13 „ 0,00365	13 „ 0,00363	10 „ 0,00369	25° 1 „ 0,00394	0° 17 „ 0,00514
25 „ 0,00363	25 0,00361	100 „ 0,00375	50° 1 „ 0,00385	0° 25 „ 0,00620
50 „ 0,00359	50 „ 0,00356	200 „ 0,00435	100° 1 „ 0,00376	0° 33 „ 0,00710
100 „ 0,00350	100 „ 0,00346	400 „ 0,00359	200° 1 „ 0,00370	100° 17 „ 0,00475
		800 „ 0,00240	250° 1 „ 0,00368	100° 25 „ 0,00544
		1000 „ 0,00218		100° 33 „ 0,00657

Tabelle III. Tension der verflüssigten Gase in *Atm.* (absolut).

Temperatur °	Schwefeldioxyd	Ammoniak	Chlor	Kohlendioxyd	Stickoxydul
−50	–	–	0,46	–	–
−40	0,21	–	0,74	–	–
−30	0,39	1,14	1,20	–	–
−20	0,63	1,82	1,84	19,93	23,14
−10	1,00	2,82	2,63	26,76	28,96
0	1,53	4,19	3,66	35,40	36,08
10	2,26	6,02	4,95	46,05	44,76
20	3,24	8,41	6,62	58,84	55,30
30	4,52	11,45	8,75	73,84	68,04
40	6,15	15,26	11,50	–	–
50	8,19	19,95	14,70	–	–
60	10,69	25,63	18,60	–	–
70	14,31	32,47	23,00	–	–
80	18,09	40,59	28,40	–	–
90	22,47	50,14	34,50	–	–
100	27,82	61,32	41,70	–	–

Tabelle IV. *Spez. Gew.* und Ausdehnungskoeffizient der verflüssigten Gase.

Temperatur Grad	Schwefeldioxyd		Ammoniak		Chlor		Kohlendioxyd		Stickoxydul	
	Spez. Gew.	Ausdehn.-Koeff.	*Spez. Gew.*	Ausdehn.-Koeff.	*Spez. Gew.*	Ausdehn.-Koeff.	*Spez. Gew.*	Ausdehn.-Koeff.	*Spez. Gew.*	Ausdehn.-Koeff.
−50	1,5572	–	0,6954	–	1,5950	–	1,154	–	–	–
−40	1,5331	0,00157	0,6835	0,00174	1,5709	0,00153	1,116	0,00340	–	–
−30	1,5090	0,00160	0,6715	0,00180	1,5468	0,00158	1,075	0,00380	–	–
−20	1,4846	0,00164	0,6593	0,00185	1,5216	0,00165	1,031	0,00427	0,9982	–
−10	1,4601	0,00169	0,6469	0,00194	1,4957	0,00175	0,981	0,00509	0,9462	0,00518
0	1,4350	0,00175	0,6341	0,00204	1,4685	0,00187	0,914	0,00733	0,9105	0,00572
10	1,4095	0,00182	0,6207	0,00217	1,4402	0,00199	0,854	0,00796	0,8560	0,00678
20	1,3831	0,00192	0,6067	0,00234	1,4108	0,00212	0,766	0,01336	0,7863	0,01112
30	1,3556	0,00206	0,5918	0,00257	1,3799	0,00226	0,598	0,03344	0,6905	0,01506
40	1,3264	0,00223	0,5756	0,00285	1,3477	0,00242	–	–	–	–
50	1,2957	0,00240	0,5584	0,00313	1,3141	0,00259	–	–	–	–
60	1,2633	0,00261	0,5404	0,00338	1,2789	0,00278	–	–	–	–
70	1,2289	0,00285	0,5213	0,00380	1,2421	0,00301	–	–	–	–
80	1,1920	0,00315	0,5004	0,00428	1,2028	0,00333	–	–	–	–
90	1,1524	0,00350	0,4774	0,00491	1,1602	0,00376	–	–	–	–
100	1,1100	0,00390	0,4522	0,00572	1,1134	0,00430	–	–	–	–

Tabelle V. Zusammendrückbarkeitskoeffizient der verflüssigten Gase.

Temperatur °	Schwefeldioxyd	Ammoniak	Chlor	Kohlendioxyd	Stickoxydul
0	0,000118	0,000111	0,000130	0,000824	0,000523
5	0,000123	0,000117	0,000139	0,000946	0,000870
10	0,000128	0,000123	0,000149	0,001333	0,001132
15	0,000134	0,000130	0,000160	0,002259	0,001593
20	0,000141	0,000138	0,000172	0,003564	0,002396
25	0,000149	0,000148	0,000186	0,008400	0,002965
30	0,000158	0,000158	0,000200	0,011592	0,004564
35	0,000171	0,000172	0,000216	–	0,014303
40	0,000181	0,000185	0,000237	–	–
45	0,000193	0,000201	0,000255	–	–
50	0,000205	0,000220	0,000276	–	–
55	0,000219	0,000240	0,000301	–	–
60	0,000237	0,000262	0,000327	–	–
65	0,000258	0,000292	0,000357	–	–
70	0,000276	0,000333	0,000391	–	–
75	0,000306	0,000380	0,000430	–	–
80	0,000342	0,000441	0,000481	–	–
85	0,000379	0,000526	0,000532	–	–
90	0,000423	0,000638	0,000603	–	–
95	0,000487	0,000787	0,000684	–	–
100	0,000557	0,000964	0,000771	–	–

Zum Vergleich diene, daß der Zusammendrückbarkeitskoeffizient beträgt: für Wasser 0,000046, für Alkohol 0,000091, für Quecksilber 0,000002.

Tabelle VI. Verdampfungswärme der verflüssigten Gase.

Temperatur Grad	Schwefeldioxyd *Cal.* pro *kg*	Ammoniak *Cal.* pro *kg*	Kohlendioxyd *Cal.* pro *kg*
−30	98	330	70
−20	96	321	66
−10	94	313	61
0	91	304	55
10	88	295	48
20	84	285	37
25	82	279	29
30	80	274	15
31	—	—	8,4
31,35	—	—	0
35	77	267	—
40	75	261	—
	u. s. w.	u. s. w.	

Die Verdampfungswärme beträgt ferner für:

Wasser	bei	100°	537 *Cal.*
Stickoxydul	„	0°	60 „
Chlormethyl	„	0°	97 „
Chloräthyl	„	0°	96 „
Stickstofftetroxyd	„	20°	94 „
Chlor	„	8°	96 „
Wasserstoff		—	114 „
Sauerstoff		—	55 „
Stickstoff		—	52 „
Helium		—	6 „

Tabelle VII. Kraftverbrauch in *mkg* zur Kompression von 1 m^3 Luft von 1 *Atm.* auf:

Atm.	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Isothermische Kompression	4050	6900	11 000	13 900	16 100	17 900	19 500	20 800	22 000	23 000
Adiabatische „	4300	7700	12 900	17 100	20 500	23 500	26 100	28 600	30 700	32 700
Temperaturerhöhung bei adiabat. Kompr. in Grad	35	63	107	141	169	193	215	235	253	269

Technik der Gasverdichtung. Wie in der kurzen geschichtlichen Einleitung bereits erwähnt wurde, werden in der Technik zur Gasverdichtung oder Verflüssigung fast ausschließlich Kompressoren verwendet. Als Ausnahmen hiervon sind einige wenige Verfahren zu nennen, bei denen die Verflüssigung nur durch äußere Tiefkühlung erfolgt, worauf beim Chlor und Stickoxydul noch eingegangen werden wird. Ferner gehört zu den Ausnahmen das interessante Verfahren von BERGIUS zur Darstellung von Wasserstoff aus Wasser bei hohen Temperaturen nach dem *D. R. P.* 254 593. Nach diesem Patent wird der Wasserstoff unter hohem Druck gebildet, so daß eine mechanische Kompression nicht erforderlich ist. Ebenso erfolgt die unmittelbare Darstellung von hochkomprimiertem Wasserstoff (bis zu 1000 *Atm.*) nach einem von LAVACZEK und RIEPPEL angegebenen Verfahren durch Elektrolyse unter Druck; dies soll besonders vorteilhaft sein, weil der Energieverbrauch für die Zerlegung des Wassers bei steigendem Druck angeblich sinken soll. HAUSMEISTER, Göppingen, spricht dagegen nur von einem nicht wesentlich höheren Stromverbrauch gegenüber der gewöhnlichen Elektrolyse; vgl. Chem. Fabr. **1929**, 45. Näheres s. unter Wasserstoff.

Bei den Kompressoren unterscheidet man je nach der Anzahl der Druckzylinder, die das Gas hintereinander passieren muß, ein-, zwei- und mehrstufige Kompressoren, außerdem solche liegender oder stehender Bauart, je nachdem die Kolbenbewegung waagrecht oder senkrecht vor sich geht. Man unterscheidet ferner einfach- oder doppeltwirkende Kompressoren; bei ersteren liegen Saug- und Druckventile auf der gleichen Seite des Kolbens, so daß beim Hin- und Hergang des Kolbens insgesamt nur eine Ansaugung und eine Verdichtung stattfindet. Bei den doppeltwirkenden Kompressoren liegen auf beiden Seiten des Kolbens je ein Saug- und ein Druckventil, so daß bei einmaligem Hin- und Hergang des Kolbens 2mal angesaugt und 2mal verdichtet wird. Während die Bauart eines Kompressors von dem zur Verfügung stehenden Raum, von der Art des Antriebs und von anderen konstruktiven Fragen abhängig ist, wird die Wahl der Stufenzahl von dem Enddruck bedingt, auf den das Gas verdichtet werden soll.

Es wurde bei Besprechung der Unterschiede zwischen der adiabatischen und der isothermischen Kompression bereits ausgeführt, daß es zur Erreichung eines

möglichst günstigen Kraftverbrauchs notwendig ist, bei der Verdichtung oder Verflüssigung eines Gases einen möglichst großen Teil der Kompressionswärme noch während der Kompression zu entfernen. Würde man nun die Verdichtung eines Gases auf hohen Druck in einem einzigen Arbeitsgange ausführen wollen, mit anderen Worten das Verhältnis des Enddrucks zum Anfangsdruck, den Kompressionsgrad, sehr hoch wählen, so würde nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der dabei entstehenden sehr starken Wärme durch gewöhnliche Wasserkühlung des Kolbens und Zylindermantels abgeführt werden können; die Kompression würde sich also stark der unrationellen adiabatischen nähern (vgl. Tabelle VII, S. 528). Deshalb geht man im allgemeinen aus Zweckmäßigkeitsgründen nicht über ein Kompressionsverhältnis 5 : 1 hinaus. Für Gase, die auf höhere Enddrucke gebracht werden müssen, sind daher 2-, 3-, 4- und insbesondere bei den neuen Hochdrucksynthesen bis 6stufige Kompressoren in Anwendung (vgl. z. B. Bd. **I**, 407). Dadurch wird auch noch ein weiterer Nachteil allzu hoher Kompressionsgrade vermieden, der darin besteht, daß der durch den Kolben nicht verdrängte, im schädlichen Raum verbleibende Gasrest zu groß wird und infolgedessen der volumetrische Wirkungsgrad und die Leistung des Kompressors sich verringern.

Nachstehend mögen einige Typen der gebräuchlichsten Kompressoren beschrieben werden; doch kann auf Einzelheiten der Ausführung nur kurz eingegangen werden, und es muß besonders bezüglich der verschiedenen Konstruktionen der Saug- und Druckventile, der Antriebsvorrichtungen, der Manometer, der Vorkehrungen gegen gefährliche Drucküberschreitungen u. s. w. auf maschinentechnische Spezialwerke verwiesen werden.

Als Baustoff für die Kompressoren wird fast ausschließlich Stahlguß verwendet bei den Kompressoren für Ammoniak müssen des chemischen Angriffs wegen auch die Ventile und Kolben ausschließlich aus Eisen hergestellt werden, während z. B. bei Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd hierfür auch Kupfer oder Bronze Verwendung finden kann. Einzelne Maschinenfabriken bevorzugen zur Abdichtung der Kolben gegen die Zylinder Stahlguß- oder Bronzekolbenringe, während andere Lederstulpen benutzen. Die Stopfbüchsen, d. h. diejenigen Vorrichtungen, welche ein Entweichen des Gases aus dem Zylinder und ein Einsaugen von Luft in ihn verhindern sollen, weisen ebenfalls verschiedene Konstruktionen auf, je nachdem die Packungen, welche als Dichtmaterial eingelegt werden, aus Gummi, Leder, Hanf, Asbest und anderm Fasermaterial oder neuerdings auch aus weichen Metallegierungen bestehen.

Die richtige, dem chemischen und physikalischen Verhalten des zu verdichtenden Gases angepaßte Konstruktion des Kolbens, der Kolbenführung, der Ventile und der Stopfbüchsdichtung ist für die einwandfreie Dauerarbeit einer Kompressionsmaschine von ausschlaggebender Bedeutung. Unerläßlich ist aber auch die richtige Wahl der Schmierung. Hierbei unterscheidet man 2 Arten, nämlich erstens diejenige, bei der das Schmiermittel auf die Kolbenstange bzw. den Kolben auftropft und beim Gang der Maschine mit angesaugt wird, zweitens diejenige, bei der es durch eine besondere Schmierpumpe, welche mit dem Kompressor zwangläufig verbunden ist, in den Zylinder eingepreßt wird. Bei Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Schwefeldioxyd kann als Schmiermittel gutes Maschinenöl verwendet werden, dagegen dürfen Kohlendioxydkompressoren nur mit einem völlig geruchfreien Schmiermaterial, also z. B. reinem Glycerin oder Paraffin, arbeiten. Bei Sauerstoff darf wegen der Entzündungs- und Explosionsgefahr nur stark mit Wasser verdünntes Glycerin zur Anwendung kommen.

Die Entfernung des dem verdichteten oder verflüssigten Gase beigemischten Schmiermittels geschieht in besonderen Ölabscheidern. Diese bestehen meist im wesentlichen aus einem starkwandigen, stehenden Gefäß, in welchem durch Richtungsänderung des Gas- bzw. Flüssigkeitsstroms dem Öl Gelegenheit gegeben wird, sich abzuscheiden, so daß es durch ein Ventil von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann.

Abb. 257 veranschaulicht schematisch die Arbeitsweise eines 3stufigen Kompressors der SÜRTHER MASCHINENFABRIK. Bei den verdichteten Gasen, wie z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, ist der Arbeitsgang folgender:

Das vom Gasbehälter kommende Gas wird durch die Saugleitung vom Niederdruckzylinder *A*, der doppeltwirkend ausgebaut ist, angesaugt, auf 5–6 *Atm.* verdichtet und im Niederdruckkühler *B* auf die Anfangstemperatur heruntergekühlt. Das Gas gelangt alsdann in den Mitteldruckzylinder *C*, der es auf 30–35 *Atm.* komprimiert, passiert den Mitteldruckkühler *D*, um im Hochdruckzylinder *E* auf 150–175 *Atm.* verdichtet und im Hochdruckkühler *F* ein drittes Mal gekühlt zu werden. Nachdem das verdichtete Gas in einem Abscheider seinen Wassergehalt sowie etwa von der Schmierung der Kompressorkolben herrührendes Öl, Glycerin, Paraffin od. dgl. abgegeben hat, gelangt es durch die Druckleitung zur Abfüllstelle und dort in die Versandgefäße. Man beachte, daß nicht nur das Gas durch die unter dem Kompressor in gemeinsamem Rahmen angeordneten 3 Röhrenkühler gekühlt wird, sondern daß auch bei den Zylindern aller 3 Druckstufen eine Kühlung durch Wasser stattfindet, welches die Zylinder an den in Abb. 257 dick eingerahmten Stellen umspült.

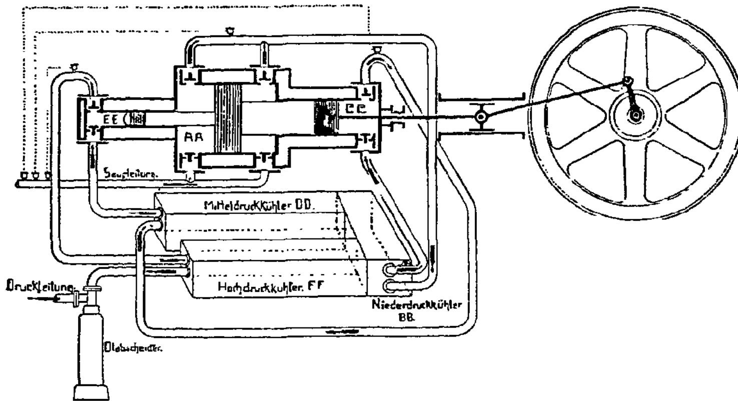


Abb. 257. Schema eines liegenden 3stufigen Hochdruckkompressors der SÜRTHER MASCHINENFABRIK, Sürth bei Köln.

Soll mit dem eben beschriebenen Kompressor ein Gas, z. B. Kohlendioxyd, verflüssigt werden, so stellt sich hierbei ein anderes Kompressionsverhältnis ein, da der Druck bei Verflüssigung von Kohlendioxyd nicht auf die vorhin als Beispiel gewählte Höhe steigt. Kohlendioxyd wird meist im Niederdruck auf 4–4,5 *Atm.*, im Mitteldruck auf 20–22 *Atm.* und im Hochdruck auf 70–80 *Atm.* gebracht. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß die unter dem Kompressor untergebrachte Kühlfläche des Hochdruckkühlers nicht ausreicht, um dem auf 70–80 *Atm.* verdichteten Gase außer der Kompressionswärme auch die Kondensationswärme zu entziehen. Das Gas muß vielmehr hierfür hinter dem Hochdruckkühler noch einen besonderen Kühler, den eigentlichen Kondensator, passieren, und erst in diesem tritt alsdann vollständige Verflüssigung ein.

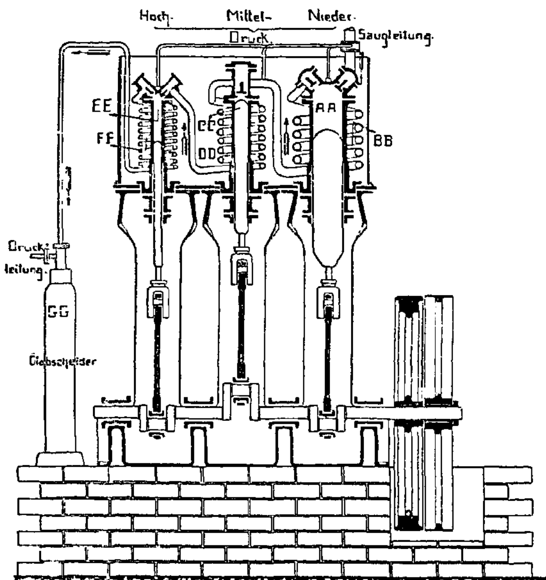


Abb. 258. Schema eines stehenden 3stufigen Hochdruckkompressors der SÜRTHER MASCHINENFABRIK, Sürth bei Köln.

Abb. 258 zeigt das Schema eines stehenden 3stufigen Kompressors der SÜRTHER MASCHINENFABRIK.

Die Arbeitsweise ist nach den bisherigen Erläuterungen aus der schematischen Zeichnung ohne weiteres erkennbar. Die Kühlung der Zylinder wird bei diesem Kompressortyp in dem gleichen Kühlgefäß vorgenommen, in dem auch die Schlangen für die 3 Druckstufen liegen. Bei dem abgebildeten Kompressor sind alle 3 Pumpen-

kolben einfachwirkend, und es sind 3 Stopfbüchsen vorhanden, während der erst beschriebene, liegende Kompressor aus einem einzigen Dreistufenzylinder besteht und daher nur eine einzige Stopfbüchsdichtung nach außen aufweist. Es sei übrigens ausdrücklich betont, daß es selbstverständlich auch liegende Kompressoren mit gewöhnlichen Kolben gibt, so daß sie also wie der in Abb. 258 abgebildete stehende aus mehreren voneinander unabhängigen Einzelkompressoren zusammengesetzt erscheinen.

Wenn nun auch die verschiedenen Kompressortypen in ihrer äußeren Erscheinung und ihrer inneren Konstruktion stark voneinander abweichen, so sind sie im allgemeinen dennoch bezüglich ihres Kraft- und Kühlwasserverbrauchs einander gleichwertig. Nachstehende Tabelle ist daher für die bewährten Modelle der meisten Kompressorenfabriken maßgeblich.

Tabelle VIII.

Verflüssigung bzw. Verdichtung pro Stunde	Ungefährer Kraftbedarf in *PS*	Ungefährer Kühlwasserverbrauch bei Wassertemperatur von 10° m^3
100 *kg* Kohlendioxyd	12	2,4
100 *kg* Ammoniak	22	4,2
100 *kg* Schwefeldioxyd . . .	4	1,2
100 *kg* Chlor	5	1,5
100 m^3 Luft auf 150 *Atm.* .	33	1,8

Für die Verflüssigung von **Chlor** müssen andere als die bisher erwähnten Apparaturen benutzt werden, da das Material der Kompressoren durch Chlor, besonders wenn dieses nicht vollständig trocken ist, angegriffen wird. Zur Vermeidung dieses Übelstandes dienen hauptsächlich zwei Verfahren. Nach dem einen wird das gasförmige Chlor in Kühlschlangen durch Kältemaschinen auf -30^0 bis -50^0 abgekühlt, wobei es durch nur ganz mäßigen Druck oder schließlich auch ohne Kompression in den flüssigen Zustand übergeht. Das andere Verfahren arbeitet ohne solche weitgehende Tiefkühlung mittels besonders konstruierter Kompressionsvorrichtungen, bei denen das Chlor selbst nicht mit den bewegten Teilen des Kompressors, sondern nur mit Zwischenflüssigkeiten, z. B. *konz.* Schwefelsäure, in Berührung kommt. Aus Abb. 259 ist die Wirkungsweise eines derartigen, durch Druckluft betätigten Kompressors in doppeltwirkender Ausführung ersichtlich.

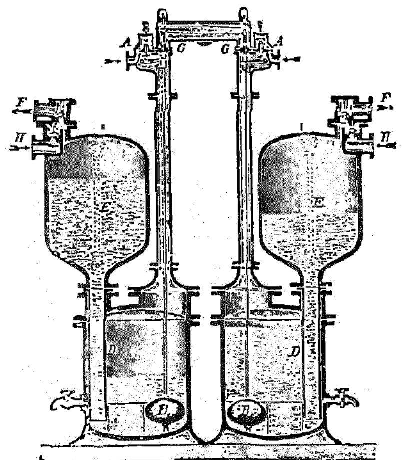


Abb. 259. Chlorkompressor der Maschinenfabrik P. SCHÜTZE, Oggersheim.

Das Chlorgas wird durch Leitung *H* in den Pumpenzylinder *E* eingesaugt, indem die in dem Zylinder befindliche Flüssigkeit in das tiefer gelegene Druckfaß *D* abfließt. Das Gas kommt hierbei nur mit der Flüssigkeit, welche in diesem Fall aus 60grädiger Schwefelsäure besteht, und mit dem aus homogen verbleitem Schmiedeeisen hergestellten Zylinder in Berührung. Dadurch, daß die Flüssigkeit im Druckfaß *D* steigt, hebt sich der Schwimmer *B*, während die verdrängte Luft durch das Ventil *G* nach außen entweichen kann. Bei einer bestimmten Stellung des Schwimmers wird dieses Ventil *G* geschlossen und dafür Ventil *A* geöffnet, so daß nun Druckluft in das Druckfaß eintreten kann. Dadurch wird die Flüssigkeit aus *D* nach *E* zurückgedrängt, das Chlorgas in *E* verdichtet und durch die Druckleitung *F* weggeführt. Ist alle Flüssigkeit aus *D* entfernt, so sinkt Schwimmer *B*, verschließt damit den Zutritt der Druckluft bei *A*, öffnet das Entlüftungsventil *G*, und das geschilderte Spiel beginnt von neuem. Beide Kompressorhälften sind durch einen Hebel derart zwangläufig verbunden, daß stets ein Kolben komprimiert, während der andere ansaugt. Das verdichtete Chlor wird je nach dem angewendeten Kompressionsdruck entweder durch kaltes Wasser oder durch eine Kältemaschine zur Verflüssigung gebracht; war das Chlor nicht frei von Fremdgasen, so tritt die Verflüssigung erst bei höheren Drucken und verhältnismäßig tiefen Temperaturen ein.

Außer dem eben beschriebenen Verdichtungsapparat sind auch Chlorkompressoren im Gebrauch, die nicht mit Druckluft arbeiten, sondern aus Kolbenpumpen bestehen, die zum Teil eine Kombinierung der bisher erläuterten Kompressortypen darstellen.

Abb. 260 zeigt einen derartigen 2stufig ausgebildeten Kompressor der Maschinenfabrik Sürth. Die beiden Kolben heben und senken in dem einen Schenkel der beiden U-förmigen Pumpenzylinder die aus *konz.* Schwefelsäure bestehende Sperrflüssigkeit; dadurch wird in den anderen Schenkeln durch die Flüssigkeit Chlorgas angesaugt und fortgedrückt, ohne daß es mit den bewegten Teilen des Kompressors, abgesehen von den Ventilen, in Berührung kommt. Es muß dafür Sorge getragen werden, daß das Chlor durchaus trocken ist, damit die Apparatenteile nicht durch das feuchte Gas oder durch die sich verdünnende Schwefelsäure angegriffen werden. Die Trocknung wird meist durch Berieselung des abgekühlten und dadurch vorgetrockneten Chlorgases mittels *konz.* Schwefelsäure in besonderen Trockentürmen bewirkt.

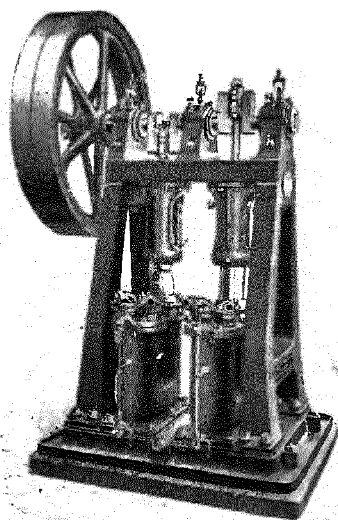


Abb. 260. Chlorkompressor der Sürther Maschinenfabrik, Sürth bei Köln.

Neuerdings ist es der Amag Hilpert, Pegnitzhütte, Nürnberg, gelungen, Chlorkompressoren bis 500 *kg* Stundenleistung nach dem *D. R. P.* 393 244 der *I. G.* zu bauen. Diese Kompressoren arbeiten ohne jede Sperrflüssigkeit mittels eines Differentialkolbens 3stufig; die erste Kompressionsstufe wird niedrig gehalten, um eine gute Abdichtung nach außen zu gewährleisten. Kolbenstange und Stopfbüchse bestehen aus Thermisilid; geschmiert wird mit *konz.* Schwefelsäure.

Nach den bisher beschriebenen Arbeitsweisen lassen sich in der Technik die leicht kondensierbaren Gase, wie Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefeldioxyd, Chlor u. s. w., verflüssigen, aber die bei gewöhnlicher Temperatur nicht kondensierbaren Gase, also diejenigen, deren kritische Temperatur sehr tief liegt, wie Wasserstoff, Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan u. s. w., nur verdichten. Für die Verflüssigung und die darauf beruhende Reingewinnung dieser letztgenannten Gase aus Gasgemischen sind dagegen andere Methoden und Apparaturen erforderlich, bei denen nicht nur mit Außenkühlung durch Kühlwasser gearbeitet wird, sondern bei denen nach dem Gegenstromprinzip tief herunterkühlende Kondensatoren verwendet werden. Da also diese Verfahren zum überwiegenden Teil gleichzeitig die Reindarstellung der betreffenden Gase zum Ziele haben, können sie an dieser Stelle nicht behandelt werden, sondern es muß auf die Beschreibung der Darstellungsmethoden bei den einzelnen Gasarten, insbesondere auf die Abhandlung über Luft, flüssige, verwiesen werden. Ganz allgemein sei nur bemerkt, daß gerade in neuester Zeit diese nach dem Prinzip der Luftverflüssigung arbeitenden Verfahren der Großtechnik zur Gewinnung von Wasserstoff aus Kokereigasen und Stickstoff für die Ammoniaksynthese u. s. w. allergrößte Bedeutung gewonnen haben (vgl. z. B. Bd. **I**, 381, wo auch die grundlegenden Patente erwähnt werden). Eine fast unübersehbare Fülle von Erfindungen und Vorschlägen zur Verbesserung und konstruktiven Durchbildung dieser Kondensationsapparate und Gasverflüssigungsverfahren durch Tiefkühlung in Bezug auf Kraftbedarf, Geschwindigkeit, Ausbeute, Wirtschaftlichkeit, Betriebssicherheit, Schärfe der Trennung bei der fraktionierten Destillation u. s. w. ist in den Patenten aller Länder und in der Spezialliteratur niedergelegt.

Sind die Gase auf eine der beschriebenen Arten verdichtet, gekühlt, entwässert und gegebenenfalls verflüssigt, so gelangen sie durch die Druckleitung zur Abfüllstelle, welche sich entsprechend den behördlichen Vorschriften nicht im gleichen

Raum wie die Kompressoren befinden darf oder wenigstens durch eine $2^1/_2\,m$ hohe kräftige Wand von ihm geschieden sein muß. An der Abfüllstelle kommt das verflüssigte oder verdichtete Gas in die später näher zu beschreibenden Versandgefäße, auf denen das Leergewicht sowie die zulässige Höchstfüllung bzw. der zulässige Höchstdruck verzeichnet sein müssen. Die Füllung mit verdichteten Gasen darf nur unter Anwendung eines Manometers geschehen, während dagegen die Flaschen für verflüssigte Gase bei der Füllung auf einer Waage stehen müssen, damit eine Überfüllung vermieden werden kann. Zu diesem Zweck verbindet man entweder die auf gewöhnlichen Dezimalwaagen stehenden Flaschen durch federnde Rohre mit dem Abfüllstutzen, oder man verwendet verstellbare Hebelwaagen.

Auf das Verwiegen der Flaschen muß große Sorgfalt verwendet und es muß darüber dauernd Kontrolle ausgeübt werden, weil bei erheblicher Überschreitung der zulässigen Füllung in den Flaschen schon bei mäßiger Temperaturerhöhung gelegentlich Drucke entstehen, welche zu Explosionen Veranlassung geben können.

Alle diejenigen Gase, deren kritische Temperatur nicht unterhalb der gewöhnlichen Lufttemperatur liegt, lassen sich auf eine der bisher beschriebenen Arten verflüssigen und in flüssiger Form aufbewahren und versenden. Hierzu dienen entweder große Vorratsbehälter oder kleinere, für den Transport geeignete Gefäße, die eben erwähnten „Flaschen". Auch alle verdichteten Gase werden in derartigen Flaschen in den Verkehr gebracht; dagegen lassen sich die Gase, deren kritische Temperatur sehr tief liegt, bei gewöhnlicher Temperatur nicht in verflüssigtem Zustande in geschlossenen Gefäßen aufbewahren. Näheres über die hierfür verwendeten offenen Gefäße s. DEWARsche Gefäße, Bd. III, 625, so daß hier nur auf den Unterschied aufmerksam gemacht zu werden braucht. Neuerdings will die GESELLSCH. F. LINDES EISMASCHINEN in Gemeinschaft mit der Firma HEYLANDT flüssigen Sauerstoff auf den Markt bringen, und dieser soll erst am Verbrauchsort wieder vergast und dann wie üblich verwendet werden. Näheres s. Sauerstoff.

Der Aufschwung, den die Industrie der verdichteten und verflüssigten Gase in allen Ländern genommen hat, ist in nicht geringem Maße den Fortschritten zu verdanken, die bei der Herstellung der Versandbehälter erzielt worden sind. Bei Beginn der technischen Gasverflüssigung bestanden die Flaschen aus dickwandigen und schweren schmiedeeisernen Zylindern, deren beide Böden eingeschweißt waren. Eine große Verbesserung waren die Ende der Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts in England (von LANE in Birmingham) hergestellten, aus Stahlblech hydraulisch gezogenen Flaschen, deren Material teilweise von hervorragend guter Beschaffenheit war. Das *D. R. P.* 56980, nach welchem KORTUM dünne Stahlzylinder zwecks Erhöhung der Festigkeit mit Stahldraht umwickelte, konnte eine umfangreiche Bedeutung nicht gewinnen, als es den MANNESMANNRÖHREN-WERKEN 1891 gelang, Flaschen aus Stahl nahtlos zu walzen. Die Herstellung solcher Flaschen wurde alsbald noch von einigen anderen großen Firmen nach ähnlichem Verfahren aufgenommen und hat sich jetzt zu einer umfangreichen Industrie entwickelt, die in Deutschland in der Verkaufsstelle DEUTSCHER STAHLFLASCHENFABRIKEN, Düsseldorf, zusammengefaßt ist. Die Bestrebungen, das Gewicht der Behälter noch weiter zu verringern, haben bisher zu keinem Ergebnis geführt; insbesondere haben sich Flaschen, die nach dem *Schw. P.* 123156 wieder einmal aus drahtumwickelten dünnen Stahlblechen hergestellt werden sollen, vorerst nicht einführen können; dagegen werden neuerdings Flaschen aus Leichtmetall (Lautal) für Sauerstoff bei den Atmungsgeräten des DRÄGERWERKs verwendet.

Für die meisten verflüssigten und verdichteten Gase haben sich normale Flaschentypen herausgebildet, von denen der folgende Auszug aus den Tabellen der MANNESMANNRÖHREN-WERKE Beispiele gibt.

Tabelle IX.

	Kohlendioxyd			Ammoniak			Chlor			
Fassungsraum . . . . *kg*	8	10	20	10	20	25	15	30	50	100
Inhalt . . . . *l*	10,72	13,4	26,8	18,6	37,2	46,5	12	24	40	80
Außendurchmesser . *mm*	141	141	205,5	203	203	203	138	203	205	232
Wandstärke . . . . „	5,5	5,5	7,75	4,5	4,5	4,5	4	4,5	5,5	6,5
Länge . . . . . . „	930	1120	1090	780	1420	1720	1020	950	1500	2280
Leergewicht einschließlich Kappe und Fuß . . *kg*	19,8	23,5	47	24	38	44	16,5	27	46,5	91

Tabelle X. Prozentverhältnis des vom verflüssigten Gas erfüllten Flaschenraums zum Gesamtrauminhalt der Flasche.

Temperatur °	Schwefeldioxyd Normalfüllung 1 kg auf 0,8 l	Schwefeldioxyd 5% Überfüllung 1,05 kg auf 0,8 l	Schwefeldioxyd 10% Überfüllung 1,1 kg auf 0,8 l	Ammoniak Normalfüllung 1 kg auf 1,86 l	Ammoniak 5% Überfüllung 1,05 kg auf 1,86 l	Ammoniak 10% Überfüllung 1,1 kg auf 1,86 l	Chlor Normalfüllung 1 kg auf 0,8 l	Chlor 5% Überfüllung 1,05 kg auf 0,8 l	Chlor 10% Überfüllung 1,1 kg auf 0,8 l	Kohlendioxyd Normalfüllung 1 kg auf 1,34 l	Kohlendioxyd 5% Überfüllung 1,05 kg auf 1,34 l	Kohlendioxyd 10% Überfüllung 1,1 kg auf 1,34 l	Stickoxydul Normalfüllung 1 kg auf 1,34 l	Stickoxydul 5% Überfüllung 1,05 kg auf 1,34 l	Stickoxydul 10% Überfüllung 1,1 kg auf 1,34 l
−30	82,8	87,0	91,1	80,0	84,1	88,1	80,8	84,9	88,9	71,4	76,0	79,6	—	—	—
−20	84,2	88,4	92,6	81,5	85,6	89,7	82,2	86,2	90,3	73,2	78,4	82,1	74,8	78,5	82,2
−10	85,6	89,9	94,2	83,1	87,3	91,4	83,6	87,7	91,9	75,9	81,5	85,3	78,9	82,8	86,8
0	87,1	91,5	96,0	84,7	89,0	93,3	85,1	89,4	93,6	80,0	86,2	90,3	82,0	86,1	90,2
10	88,6	93,1	97,6	86,5	90,9	95,3	86,8	91,1	95,5	85,0	91,7 100 bei 18,1°	96,1 100 bei 14,2°	87,2	91,5	95,9 100 bei 16,1°
20	90,3	94,9	99,4 100 bei 23,2°	88,5	93,0	97,5	88,6	93,0	97,5	97,0 100 bei 21,2°	—	—	94,9 100 bei 24,9°	99,7 100 bei 20,5°	—
30	92,1	96,9	—	90,6	95,4	99,9 100 bei 30,6°	90,6	95,1	99,6 100 bei 32,1°	—	—	—	—	—	—
40	94,1	98,9 100 bei 45,3°	—	93,1	98,1 100 bei 47,1°	—	92,8	97,4	—				—	—	—
50	96,5	—	—	96,3	—		95,1	99,5 100 bei 51,1°	—	—	—		—	—	—
60	99,0 100 bei 64,6°	—	—	99,5 100 bei 62,8°		—	97,8 100 bei 68,8°	—	—	—	—	—	—	—	
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

In England und seinen Kolonien sowie in Nordamerika sind für solche Gase, für welche nicht nahtloses Material Vorschrift ist, also z. B. für Ammoniak, Flaschen in Benutzung, welche eingeschweißte Böden enthalten, die nach innen gebogen sind.

Trotz der größten Sorgfalt bei der Herstellung der Flaschen und bei dem Verkehr mit verflüssigten Gasen läßt es sich naturgemäß nicht vermeiden, daß gelegentlich, besonders z. B. bei Bränden, Explosionen gefüllter Flaschen vorkommen. Hierbei kann man beobachten, daß ein fehlerfreies, dehnbares und nicht sprödes Flaschenmaterial, wie es jetzt allgemein vorgeschrieben ist, nur mehr oder weniger aufplatzt, gelegentlich auch in 3—4 Stücke auseinandergerissen wird. Die Art des Aufreißens richtet sich in erster Linie nach der Ursache, die zur Explosion geführt hat. Werden die Flaschen durch einen Flüssigkeitsdruck gesprengt, der die Haltbarkeit des Materials überschreitet, so reißen sie durchweg nur klaffend auf.

Ein solches Aussehen zeigen z. B. Flaschen, welche mit flüssigem Ammoniak bei niedriger Temperatur überfüllt wurden und dann bei schwacher Erwärmung platzten. Die kritische Temperatur war in diesem Falle bis zum Eintritt der Explosion nicht überschritten worden, und die Zersprengung der Flasche war daher eine Folge eines in der Flasche sich entwickelnden, übermäßig starken Flüssigkeitsdrucks. Im Gegensatz hierzu werden Flaschen, welche durch Feuer weit über die kritische Temperatur des in ihnen enthalten gewesenen Kohlendioxyds erwärmt waren, bei der Explosion durch den sehr

hohen Gasdruck weit aufgerollt und beim Auftreffen auf Widerstand teilweise auseinandergerissen.

Um solche Explosionen im normalen Verkehr nach Möglichkeit auszuschließen, haben die Behörden genaue Vorschriften erlassen, die sich hauptsächlich auf das Flaschenmaterial (Wandstärke, Dehnung!), auf dessen Prüfung (Probedruck!), auf die Ausrüstung der Flaschen (Füße, Schutzkappen, Ventile!) und auf den für eine bestimmte Menge verflüssigten Gases erforderlichen Rauminhalt (höchste Füllung!) beziehen. Hierbei mußten folgende Erwägungen maßgebend sein. Die zulässige Höchstfüllung mußte für jedes verflüssigte Gas so gewählt werden, daß bei den im gewöhnlichen Verkehr vorkommenden Temperaturen selbst unter Berücksichtigung einer mäßigen Überfüllung keine gefährlichen Drucke entstehen können. Die Möglichkeit solcher gelegentlicher Überfüllungen mußte ins Auge gefaßt werden, da diese sich bei dem überaus großen Umfang, den der Verkehr mit verflüssigten Gasen angenommen hat, trotz aller Vorsicht nie vollständig werden ausschließen lassen. Für die Flaschen selbst mußte ein Prüfungsdruck vorgeschrieben sein, der höher ist als der in den Flaschen bei mäßiger Überfüllung und geringer Temperatursteigerung auftretende Druck; andererseits mußte davon Abstand genommen werden, den Probedruck allzu hoch zu wählen, weil sonst hierbei entweder unzulässige Materialbeanspruchungen eintreten oder allzu schwere Gefäße verwendet werden mußten. Ferner mußten Vorschriften gegeben werden, die eine Nachprüfung der Festigkeit und Unversehrtheit betreffen sowie eine Verwechslung der Flaschen und ihres Inhalts ausschließen sollen (vgl. Tabelle XIII). Die porösen Massen der Flaschen für gelöstes Acetylen (Bd. **I**, 155) unterliegen besonderen Vorschriften und Prüfungen durch die CHEMISCH-TECHNISCHE REICHSANSTALT, Berlin.

Während vor dem Kriege in den verschiedenen europäischen Ländern stark voneinander abweichende Transportvorschriften für verdichtete und verflüssigte Gase in Kraft waren, hat man jetzt in langwierigen Verhandlungen in Bern ein internationales Übereinkommen wenigstens in den wesentlichsten Punkten getroffen und dadurch den Verkehr auf diesem immer größere Bedeutung erlangenden Gebiete der verdichteten Gase erleichtert.

Als Grundlage für diese amtlichen Verordnungen dient eine Reihe von wissenschaftlichen, in den verschiedensten Zeitschriften des In- und Auslandes veröffentlichten Arbeiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (vgl. unter Literatur). Die Tabellen X und XI mögen einige der

Tabelle XI. Druck in den Flaschen in *Atm.*

Oberhalb der stark umrahmten Zahlen ist in den Flaschen gemäß Tabelle X noch ein Gasraum vorhanden, die Zahlen zeigen also Gasdrucke an.
Innerhalb " " " " " " X nur Flüssigkeit " " " " Flüssigkeitsdrucke an.
Unterhalb " " " " " da die kritische Temperatur überschritten, nur Gas vorhanden, die Zahlen zeigen also wieder Gasdrucke an.

Temperatur °	Schwefeldioxyd Prüfungsdruck 12 *Atm.*			Ammoniak Prüfungsdruck 30 *Atm.*			Chlor Prüfungsdruck 22 *Atm.*			Kohlendioxyd Prüfungsdruck 190 *Atm.*			Stickoxydul Prüfungsdruck 180 *Atm.*		
	Amtlicher Normalfüllung 1 *kg* auf 0,8 *l*	5% Überfüllung 1,05 *kg* auf 0,8 *l*	10% Überfüllung 1,1 *kg* auf 0,8 *l*	Amtlicher Normalfüllung 1 *kg* auf 1,86 *l*	5% Überfüllung 1,05 *kg* auf 1,86 *l*	10% Überfüllung 1,1 *kg* auf 1,86 *l*	Amtlicher Normalfüllung 1 *kg* auf 0,8 *l*	5% Überfüllung 1,05 *kg* auf 0,8 *l*	10% Überfüllung 1,1 *kg* auf 0,8 *l*	Amtlicher Normalfüllung 1 *kg* auf 1,34 *l*	5% Überfüllung 1,05 *kg* auf 1,34 *l*	10% Überfüllung 1,1 *kg* auf 1,34 *l*	Amtlicher Normalfüllung 1 *kg* auf 1,34 *l*	5% Überfüllung 1,05 *kg* auf 1,34 *l*	10% Überfüllung 1,1 *kg* auf 1,34 *l*
0	0,5	0,5	0,5	3,2	3,2	3,2	2,7	2,7	2,7	34,4	34,4	34,4	35,1	35,1	35,1
5	0,9	0,9	0,9	4,0	4,0	4,0	3,3	3,3	3,3	39,5	39,5	39,5	39,2	39,2	39,2
10	1,3	1,3	1,3	5,0	5,0	5,0	4,0	4,0	4,0	45,0	45,0	45,0	43,8	43,8	43,8
15	1,7	1,7	1,7	6,1	6,1	6,1	4,8	4,8	4,8	51,2	51,2	54,7	48,8	48,8	48,8
20	2,2	2,2	2,2	7,4	7,4	7,4	5,6	5,6	5,6	57,8	65,4	75,6	54,3	54,3	67,1
25	2,8	2,8	29,3	8,8	8,8	8,8	6,6	6,6	6,6	77,3	88,5	99,0	60,8	74,9	90,2
30	3,5	3,5	96,0	10,5	10,5	10,5	7,8	7,8	7,8	97,7	109,1	119,3	78,8	98,5	119,2
35	4,3	4,3	161,0	12,3	12,3	82,0	10,0	10,0	42,0	115,5	126,9	137,2	102,2	125,5	148,1
40	5,2	5,2	224,0	14,3	14,3	162,0	11,5	11,5	95,0	137,2	149,7	160,7	124,7	151,2	176,0
45	6,1	6,1	285,0	16,5	16,5	239,5	13,0	13,0	146,0	159,0	172,7	185,1	147,2	176,4	—
50	7,2	65,0	—	19,0	87,0	—	14,7	14,7	—	181,0	195,6	—	169,7	—	—

hauptsächlichsten Beziehungen zwischen Druck, Temperatur, Füllungsgrad, Flüssigkeitsvolumen u. s. w. für die wichtigeren Gase erläutern.

Aus diesen Tabellen ist zu entnehmen, daß vorschriftsmäßig gefüllte Flaschen für Schwefeldioxyd, Ammoniak oder Chlor erst bei solchen Temperaturen vollkommen mit verflüssigtem Gas angefüllt sind, wie sie im gewöhnlichen Verkehr der Flaschen nicht vorkommen (vgl. die untersten Zahlen, 100%, in den einzelnen Spalten der Tabelle X). Das gleiche ist bei diesen Gasen auch noch bei 5%iger Überfüllung der Fall, und erst bei 10%iger Überfüllung läge auch bei den normalerweise erreichbaren Temperaturen die Möglichkeit vor, daß sich die Flaschen vollkommen mit Flüssigkeit anfüllen. Anders liegen die Verhältnisse bei Kohlendioxyd und Stickoxydul. Hier sind auch regelrecht gefüllte Flaschen schon bei niedrigen Sommertemperaturen vollkommen mit Flüssigkeit erfüllt. Wenn nun trotzdem das Umgehen mit solchen Flaschen gefahrlos bleibt, indem eine Temperaturerhöhung nicht sofort zu außerordentlich hohen Drucken führt, so erklärt sich das aus der Eigenschaft dieser beiden verflüssigten Gase, eine außergewöhnlich hohe Zusammendrückbarkeit zu besitzen. Hierauf ist bereits auf S. 526 bei Besprechung der Tabelle V hingewiesen worden.

Errechnet man aus der Zusammendrückbarkeit der Gase die Druckzunahme, welche in einem vollkommen mit verflüssigtem Gas angefüllten Behälter durch Temperatursteigerung hervorgerufen wird, so findet man folgende Werte. Zwischen 0^0 und 30^0 nimmt der Druck einer mit verflüssigtem Gas erfüllten Flasche für jeden Grad Temperaturerhöhung zu:

bei Schwefeldioxyd . . . . . um rund	14 *Atm.*	bei Kohlendioxyd . . . . . . um rund	5 *Atm.*
„ Ammoniak . . . . „ „	17 „	„ Stickoxydul . . . . „ „	5 „
„ Chlor . . . . „ „	12 „		

Bei den beiden letztgenannten verflüssigten Gasen treten also keine sprunghaften Drucksteigerungen auf, was im Hinblick auf weitverbreitete entgegengesetzte Anschauungen ganz besonders hervorgehoben sei. Aus Tabelle XI sind die eben geschilderten Tatsachen deutlich erkennbar, nämlich bei Schwefeldioxyd, Chlor, Ammoniak sprunghafte Drucksteigerung, sobald Flüssigkeitsdruck in Frage kommt, bei Kohlendioxyd und Stickoxydul dagegen nur allmähliche Steigerung, u. zw. einerlei, ob die Flasche vollkommen mit Flüssigkeit erfüllt ist oder ob oberhalb der kritischen Temperatur nur noch Gas vorhanden ist.

Aus Tabelle XI ist ferner zu ersehen, daß für alle Gase der Druck in den Flaschen den amtlichen Prüfungsdruck bei Normal- und 5%iger Überfüllung erst bei Temperaturen über 45^0 überschreitet. Bis zu dieser Temperatur sind also die Flaschen durchaus explosionssicher. Erst bei 10%iger Überfüllung, wie solche aber nur durch grobe Unachtsamkeit eintreten kann, werden die Sicherheitsgrenzen auch schon bei niedrigerer Temperatur als 45^0 überschritten; doch sei hierbei betont, daß gute deutsche Stahlflaschen im allgemeinen ganz wesentlich höheren Drucken als den amtlichen Probedrucken widerstehen.

Die Stahlflaschen werden durch Ventile verschlossen, deren Konstruktion im Laufe der Zeit verschiedentliche Abänderungen erfahren hat. Während man ursprünglich der Meinung war, daß wegen des hohen Druckes sehr schwere Ventile für einen sicheren Abschluß notwendig seien, ist man bald dazu übergegangen, das Gewicht der Ventile von den ursprünglichen 1,3 *kg* bis auf 500 *g* zu ermäßigen. Es sind die verschiedensten Konstruktionen in Gebrauch, von denen die Arborventile (*D. R. P.* 62848) der A.-G. FÜR KOHLENSÄURE-INDUSTRIE, Berlin, einer der ältesten Spezialfabriken für Flaschenventile, in erster Linie zu nennen sind. Außerdem existiert noch eine ganze Reihe gleichwertiger Fabrikate, wie z. B. die DRÄGER-Ventile des DRÄGERWERKS, Lübeck, die Ventile der SÜRTHER MASCHINEN-FABRIK, das Regina- und das Victoria-Ventil der Firma SCHUSTER & CO., Kalk, das Triumphventil, das *Griesheim*-Ventil u. a. m.

Abb. 261 veranschaulicht ein für Kohlendioxyd übliches Arborventil im Schnitt.

Eine mit Gewinde versehene drehbare Oberspindel bewegt eine Unterspindel; letztere dreht sich nicht, macht vielmehr nur eine auf- und abgehende Bewegung und verschließt mittels eines Hartgummistöpsels einen flachen durchbohrten Sitz, dessen Kanal mit dem Flascheninnern in Verbindung steht. Die Unterspindel wird durch eine Stopfbüchspackung aus Gummi abgedichtet, der Gummiring durch Metallringe geschützt und mittels einer Stopfbüchsmutter angepreßt. Das Ventil enthält ferner einen Unterstutzen, mit dem es in die Flasche eingeschraubt wird, sowie einen Seitenstutzen, der zum Anschließen an Rohrleitungen u. dgl dient, und durch dessen Durchbohrung bei geöffnetem Ventil das Gas in die Flasche eingefüllt oder aus ihr entnommen werden kann. Wird die Flasche nicht benutzt, so wird der Seitenstutzen durch eine Verschlußmutter abgeschlossen, um das Ventil vor Verunreinigungen zu schützen und Gasverluste bei nicht dicht schließendem Ventil zu vermeiden; außerdem wird beim Transport zum Schutz des Ventils vor Beschädigungen eine Schutzkappe am Kopfende der Flasche aufgeschraubt.

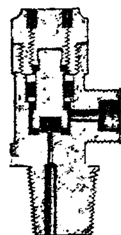


Abb. 261. Arborventil für Kohlendioxyd im Schnitt.

Das beschriebene Kohlendioxydventil ist aus Preßmessing hergestellt. Die gleiche Konstruktion wird auch für andere Gase benutzt; doch müssen alsdann die Seitenstutzen gemäß Polizeiverordnung andere Anschlußgewinde erhalten; bei Sauerstoffventilen muß außerdem das Zusammenbauen der Ventilteile ohne Anwendung eines entflammbaren Schmiermittels („fettfrei“) geschehen. Für Schwefeldioxyd verwendet man statt des Hartgummistöpsels einen Messingkonus und vereinfacht wegen des geringen Druckes des flüssigen Schwefeldioxyds die Konstruktion auch insofern, als an Stelle der Ober- und Unterspindel nur eine einzige ungeteilte Spindel benutzt wird. Als Stopfbüchsmaterial dient statt Gummi mit Talg oder Paraffin getränkter Asbest.

An den Ventilen für Ammoniakflaschen dürfen wegen des chemischen Angriffs des Ammoniaks keine Messingteile, sondern nur Flußstahl oder Eisen vorhanden sein. Der Stahlkonus zum Abdichten wird meist beweglich ausgeführt, wie auf nebenstehendem Schnitt (Abb. 262) durch ein Ammoniakventil Sürther Bauart zu erkennen ist.

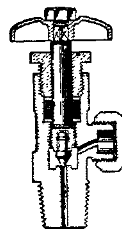


Abb. 262. Schnitt durch ein Ammoniakventil der SÜRTHER MASCHINENFABRIK, Sürth.

Für Chlor sind Messing- bzw. Deltaventilkörper in Gebrauch, während betreffs der Inneneinrichtung keine Einheitlichkeit herrscht, indem teils Spindeln aus Eisen oder V2A-Stahl, teils solchen aus Messing, Monelmetall oder Deltametall der Vorzug gegeben wird.

Die Ventile für die Mehrzahl der verflüssigten und verdichteten Gase weisen in ihrer Konstruktion, abgesehen von einigen Ausnahmen für spezielle Zwecke, keine prinzipiellen Unterschiede auf, so daß eine nähere Beschreibung sich erübrigt. Es sei nur erwähnt, daß für die Abdichtung der Ventilspindel auf dem Ventilsitz statt Hartgummi, Messing oder Stahl auch gelegentlich Aluminium (Wasserstoffventile des Luftschifferbataillons), ferner Kupfer (für Blaugas, hocherhitzte Druckluft u. s. w.), Blei, Vulkanfiber, Galalith Verwendung finden.

Für Acetylen hat sich ein von den bisher beschriebenen abweichendes Modell eingebürgert, aus dessen nachstehender Abb. 263 ersichtlich ist, daß diese Ventile keinen seitlichen, mit Gewinde versehenen Anschlußstutzen besitzen. Die Ventile werden beim Gebrauch mittels eines Bügels und einer Schraube mit der Anschlußleitung verbunden, ein Verfahren, das bisher nur für Acetylen allgemeine Anwendung gefunden hat.

Um gefahrbringende Verwechslungen zu vermeiden, müssen die Ventilanschlüsse für die chemisch miteinander reagierenden Gase unterschiedliche Abmessungen sowohl bezüglich des Durchmessers und der Gangzahl, als auch der Gangrichtung der Gewinde haben, u. zw. müssen ganz allgemein bei brennbaren Gasen die Ventile mit Linksgewinde, bei allen übrigen mit Rechtsgewinde versehen sein. Der Normenausschuß der deutschen Industrie hat darüber genaue Bestimmungen getroffen, und diese sind Bestandteil der Polizeiverordnung über den Verkehr mit

verdichteten und verflüssigten Gasen, sowie der Eisenbahnverkehrsordnung geworden. Vgl. Tabelle XIII.

Bei der Beschreibung der Stahlflaschen war erwähnt worden, daß in England und Amerika Ammoniakflaschen mit nach innen gebogenen Böden in Benutzung sind. Die Ventile auf diesen Flaschen ragen nicht über deren Rand hervor, weshalb der Anschlußstutzen nicht seitwärts, sondern nach oben gerichtet sein muß, um ein Füllen und Entleeren zu ermöglichen.

Das Bestreben, Explosionen von Stahlflaschen auch bei groben Unachtsamkeiten und bei unzulässigen Erwärmungen, z. B. im Falle eines Brandes u. dgl., zu verhindern, führte zu Ventilkonstruktionen, welche den Überdruck selbsttätig abblasen lassen, bevor er in den Flaschen eine gefahrdrohende Höhe erreicht hat. Von diesen Sicherheitsventilen (vgl. LANGE, *Ztschr. angew. Chem.* **15**, 1312 [1902]) sei die KUNHEIMsche Vorrichtung, *D.R.P.* 129 118, kurz beschrieben.

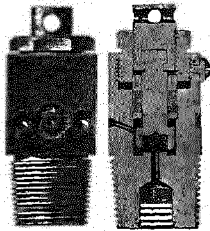


Abb. 263. Acetylenventil.

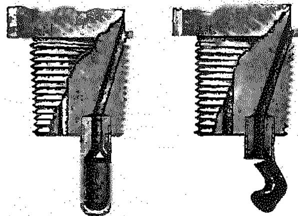


Abb. 264. Sicherheitsventil mit Hülse.

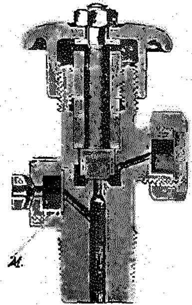


Abb. 265. Sicherheitsventil mit Platte.

Sie besteht im wesentlichen aus einer metallenen Hülse, die, unten geschlossen, oben um eine scharfkantige Scheibe gelegt, in denjenigen Teil des Ventils eingelötet ist, der in die Flaschen eingeschraubt wird. Das Innere der Hülse steht vermittels eines durch die Scheibe und das Ventilunterteil gebohrten Kanals mit der Außenluft in Verbindung. Ist eine Flasche mit einem solchen Ventil versehen, so drückt das Gas auf die äußere Wandung der Hülse; überschreitet die Spannung das zulässige Maß, für das die Stärke der Hülsenwandung gewählt ist, so wird die Hülse zusammengedrückt und an den scharfen Kanten der Scheibe zerschnitten, so daß der Überdruck der Gase nach außen entweichen kann (Abb. 264; vgl. auch AUERBACH, *Ztschr. Kohlensäure* **16**, 1 [1910]).

Bei einer anderen Art von Sicherheitsventilen wird eine dünne Metallplatte durch den Gasdruck zersprengt, wenn er zu hoch wird. Diese Bruchplatten sind teilweise im Innern der Ventile angebracht, teilweise sind sie, wie in Abb. 265 veranschaulicht wird, in besonderen Seitenstutzen angeordnet. Derartige Ventile sind insbesondere in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Japan in großer Menge in Anwendung, nachdem die Anbringung von Sicherheitsvorrichtungen dort für eine Reihe von Gasen durch amtliche Verordnungen vorgeschrieben ist.

Für zahlreiche Anwendungsgebiete der verdichteten und verflüssigten Gase genügt die Regulierfähigkeit der gewöhnlichen Absperrventile nicht; man ist vielmehr gezwungen, an dem Flaschenventil noch eine andere Vorrichtung anzubringen, die es gestattet, die Stärke des Gasstroms entweder für sich allein oder in Verbindung mit der Höhe des Gasdrucks einzustellen. Die üblichen im Verkehr befindlichen Reduzierventile (s. d. Bd. **IV**, 9) gestatten die genaue Regelung des Gasstroms nur in unvollkommener Weise, weshalb sich besonders in Laboratorien und Untersuchungsämtern neuerdings Drossel- bzw. Feinregulierventile eingeführt haben, welche durch Zahnradübertragung und enge Bohrung eine nur ganz allmähliche Veränderung des Gasdurchgangs bewirken (Abb. 266).

Die Verwendung sowie der Versand der verflüssigten und verdichteten Gase erfolgt hauptsächlich in den Eisen- oder Stahlflaschen, die nebst den Absperrventilen in den obigen Ausführungen näher beschrieben wurden. Das Mißverhältnis zwischen dem Gewicht der Verpackung und demjenigen der zur Versendung gelangenden Ware, sowie übrigens auch zwischen dem Wert der Verpackung und

dem der Ware, ist bei den komprimierten Gasen besonders ungünstig. Deshalb ist man in denjenigen Fällen, bei denen es sich um größere Mengen und weitere Entfernungen handelt, z. B. im Verkehr zwischen den großen chemischen Fabriken oder zwischen den Fabrikationsstätten und sog. Umfüllstationen, dazu übergegangen, der Frachtersparnis halber besondere Eisenbahnwagen, Tankwagen für verdichtete und verflüssigte Gase, zu verwenden.

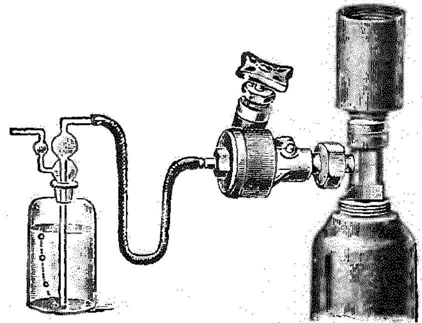


Abb. 266. Feinregulierventil der A. G. FÜR KOHLENSÄURE-INDUSTRIE, Berlin. *D. R. G. M.* 948 247.

Solche Tankwagen sind jetzt allgemein für die Beförderung von Kohlendioxyd, Ammoniak, Chlor, Schwefeldioxyd, Wasserstoff u. s. w. zugelassen. Sie bestehen im wesentlichen aus einem verdeckten Wagen, auf dem eine Anzahl von Zylindern durch eine gemeinsame Fülleitung miteinander verbunden sind. Jeder Zylinder hat ein Absperrventil von ähnlicher Bauart, jedoch größeren Abmessungen als die normalen Flaschenventile. Bei den Gasen mit niedrigem Druck kann man Kessel von verhältnismäßig großem Durchmesser verwenden, sodaß man mit 2—4 Zylindern auskommt. Bei Kohlendioxyd und Wasserstoff ist dagegen wegen des hohen Druckes die lichte Weite der Rohre beschränkt, und man ist daher gezwungen, die Anzahl der Zylinder zu vermehren. Die Tankwagen haben meist einen Fassungsraum von 10—15 m^3, je nach der Gasart, für die sie bestimmt sind, und können mit 10 000 *kg* verflüssigtem Gas gefüllt werden.

Wenn auch die Anschaffungskosten dieser Tankwagen sehr hoch sind, so ist ihre Benutzung in vielen Fällen dennoch vorteilhaft; denn es lassen sich damit nicht unerhebliche Ersparnisse an Löhnen und besonders Frachten erzielen.

Tabelle XII gibt ein Bild von den unverhältnismäßig hohen Gewichten der Verpackung, die beim Versand der verdichteten und verflüssigten Gase mitbefördert werden müssen.

Tabelle XII.

	Ammoniak		Chlor, Schwefeldioxyd			Kohlendioxyd			Stickstoff, Sauerstoff	Wasserstoff	Gelöstes Acetylen
Inhalt . . . . *kg*	10	20	20	50	100	8	10	20	6 m^3	6 m^3	6,5
Tara . . . . *kg*	25	39	20	45	85	20	24	47	70	70	72
Verhältnis des Taragewichts zum Inhalt in %	250	195	100	90	85	250	240	235	—	—	—

Aus den Tankwagen gehen die verflüssigten Gase nur in den seltensten Fällen direkt in den Verbrauch über; meistens wird vielmehr der Inhalt dieser Wagen in kleinere Behälter umgefüllt, und erst diese werden dann dem Verkehr zugeführt. Dem Zweck der Umfüllung dienen die Umfüllstationen, wie sie z. B. von den Kohlendioxydfabriken in größerer Anzahl eingerichtet worden sind. Bei diesen Umfüllstationen kommt außer der Entleerung von Tankwagen auch häufig eine Umfüllung von Flasche zu Flasche in Frage. Für die eigentliche Umfüllarbeit sind, abgesehen davon, daß man sie natürlich durch Hochdruckpumpen bzw. Kompressoren bewerkstelligen kann, verschiedene Verfahren in Benutzung, die sich im Prinzip wesentlich voneinander unterscheiden. Flüssiges Schwefeldioxyd, flüssiges Chlor und flüssiges Ammoniak können auf einfache Weise umgefüllt werden, indem man Druckluft mit einer den Druck des verflüssigten Gases übersteigenden Spannung in den Tankwagen einpreßt und die Flüssigkeit durch ein Steigrohr und angeschlossene Leitung in die Vorrats- oder die kleineren Versandbehälter abdrückt. Ist der Tankwagen entleert, so muß man die Druckluft abblasen und durch Absorptionsmittel, wie Wasser, Kalkmilch od. dgl., streichen lassen, um das mit der Luft vermengte Gas nicht verloren zu geben.

Kohlendioxyd kann nicht mit Druckluft umgefüllt werden, da hierzu ein sehr hoher Druck erforderlich wäre und außerdem das flüssige Kohlendioxyd infolge seines großen Lösungsvermögens für Luft stark lufthaltig und damit für die meisten Verwendungszwecke unbrauchbar würde. Man muß daher Kohlendioxyd auf andere Weise umfüllen. Eines dieser Verfahren besteht darin, das flüssige Kohlendioxyd mittels einer spezifisch schweren Flüssigkeit, z. B. Salzlösung, aus den Gefäßen zu verdrängen; das Verfahren hat aber den Nachteil, daß die Gefäße nach der Umfüllung entleert, gereinigt und getrocknet werden müssen. Man ist daher dazu übergegangen, flüssiges Kohlendioxyd, neuerdings auch Ammoniak, mittels Pumpen aus den Behältern abzusaugen und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln in die Versandbehälter zu drücken. Wird die Leistungsfähigkeit der Pumpe im richtigen Verhältnis zur Weite der Rohrleitungen und Ventilbohrungen gewählt, so ist für die Fortbewegung des verflüssigten Gases nur geringe Kraft erforderlich, und auch eine Kühlung ist meist unnötig, da keine Expansion und Verdichtung eintritt. Immerhin muß für diese Art der Umfüllung eine vollständige Apparatur mit maschinellem Antrieb vorhanden sein, was die Anlage und den Betrieb einer solchen Umfüllstation verteuert.

Man verringert die Kosten der Umfüllung durch diejenigen Verfahren, bei welchen in den zu entleerenden Gefäßen durch äußere Erwärmung mit mäßig heißem Wasser oder heißer Luft ein Überdruck erzeugt wird, der das verflüssigte Gas in die leeren Zylinder preßt. Diese Umfüllmethode arbeitet umso besser, je weiter man das verflüssigte Gas vor dem Eintritt in die Flaschen wieder abzukühlen vermag; sie hat aber den Nachteil, daß ein erheblicher Teil des verflüssigten Gases als hoch verdichtetes Gas in den Tankwagen oder den Umfüllflaschen zurückbleibt und nicht entleert werden kann. Man vermeidet diesen Verlust, wenn man nach dem *D. R. P.* 140477 der A. G. FÜR KOHLENSÄURE-INDUSTRIE, Berlin, verfährt. Die Arbeitsweise beruht im wesentlichen darauf, daß man das in den Vorratsbehältern zurückbleibende gasförmige Kohlendioxyd in noch vollständig leere oder teilweise gefüllte Verbrauchsbehälter überströmen läßt und diejenigen Verbrauchsbehälter, welche noch nicht voll geworden sind, der Reihe nach so lange an noch vollständig oder teilweise gefüllte Vorratsbehälter anschließt, bis ihre Füllung vollendet ist. Für dieses Umfüllverfahren, das an den verschiedensten Stellen in Anwendung ist, sind leistungsfähige Umfüllapparate konstruiert worden, die ein An- und Abschrauben nicht vollständig gefüllter oder entleerter Flaschen vermeiden und daher ein schnelles Arbeiten ermöglichen.

Die ***Verwendung*** der verdichteten und verflüssigten Gase hat besonders im letzten Jahrzehnt eine sehr große Ausdehnung angenommen; es kann daher hier nur eine allgemeine Übersicht über die hauptsächlichsten Anwendungsgebiete gegeben und es muß betreffs der näheren Einzelheiten auf die Spezialartikel verwiesen werden.

Flüssiges Kohlendioxyd wird benutzt für Bierdruckapparate, für die Herstellung von Selterwasser und anderen moussierenden Getränken, in den Kohlendioxyd-Eismaschinen, zur Bereitung von Kohlensäurebädern, für chemische Produkte, bei der feuersicheren Benzinlagerung (s. Bd. V, 275), bei der Ultraviolettbestrahlung von Milch, bei den mechanischen Leitern und den Druckspritzen der Feuerwehr, bei den Signaleinrichtungen der Eisenbahnblockstationen, bei akustischen Alarmvorrichtungen (z. B. den KRUPPschen Tyfonapparaten), bei den teilweise sehr umfangreichen Anlagen für die Feuersicherheit auf Schiffen und in elektrischen Zentralen, Transformatoren u. s. w., ferner in manchen Handfeuerlöschapparaten (s. Feuerlöschmittel, Bd. V, 278), zum Verspritzen von Farblösungen u. s. w. Festes Kohlendioxyd, Kohlensäureschnee, wird in der Medizin zur Behandlung einiger Hautkrankheiten angewendet. Neuerdings wird von Amerika ausgehend festes Kohlendioxyd in stark gepreßter Form unter dem Namen Dryice (Trockeneis) als hoch-

wertiges Kältemittel für die Konservierung von Nahrungsmitteln empfohlen (vgl. Näheres unter Kohlensäure).

Flüssiges Schwefeldioxyd dient hauptsächlich als Kühlmittel in Eismaschinen; ferner wird es verwendet als Bleichmittel für Stroh, Federn, Borsten, Gewebe, Seide, Hopfen, desgleichen in der Leim-, Stärke- und Gelatinefabrikation, bei der Papierherstellung, in Zuckerfabriken; auch wurde es mit Erfolg zur Rattenvertilgung in Schiffsräumen angewendet. Dagegen hat sich die im *D. R. P.* 50360 vorgeschlagene Verwendung des flüssigen Schwefeldioxyds als Extraktionsmittel für Knochenfett u. s. w. nicht in die Praxis übertragen lassen, wohl aber bei der Raffination von Erdöl nach dem Verfahren von Edeleanu (vgl. Bd. **IV**, 571).

Flüssiges Chlor wird zur Herstellung chemischer Verbindungen, ferner in den Bleichereien, bei der Entkeimung von Trinkwasser und bei der Weißblechentzinnung zum Teil in sehr großen Mengen verbraucht. Es fand infolge seiner Giftigkeit, ebenso wie besonders auch das flüssige Chlorkohlenoxyd (Phosgen), während des Krieges ausgedehnte Verwendung als Kampfgas.

Flüssiges Ammoniak ist das hauptsächlichste Zwischenprodukt bei der synthetischen Erzeugung der verschiedenen Stickstoffverbindungen. Ein Teil des flüssigen Ammoniaks findet als solches Anwendung in den Ammoniakeismaschinen, bei der Fabrikation der Metallfadenlampen, zur synthetischen Darstellung von Natriumamid u. s. w. Die Eigenschaft des flüssigen Ammoniaks, für eine große Anzahl von chemischen Verbindungen ein vorzügliches Lösungsmittel zu sein, hat zwar wissenschaftliches Interesse, doch konnte sie technisch bisher nicht nutzbar gemacht werden.

Flüssiges Stickoxydul (Lachgas) dient Narkotisierungszwecken bei kleineren, insbesondere zahnärztlichen Operationen; es wird neuerdings in England und Amerika wieder in steigendem Umfange verwendet, während dies in Deutschland noch nicht der Fall ist.

Verflüssigtes Leuchtgas (Ölgas, Blaugas) hat Anwendung zum autogenen Schweißen und zur Beleuchtung einzeln stehender Gehöfte u. dgl. gefunden.

Über die Verwendung von Chlormethyl s. Bd. **I**, 236; Chloräthyl s. Bd. **I**, 752; Methylamin und Äthylamin s. Bd. **I**, 233; Phosgen s. Bd. **III**, 356. Die Verwendung von Chlormethyl und Chloräthyl sowie von Äthan und Äthylen (s. Bd. **I**, 650 und Bd. **I**, 753) für Kältemaschinen ist trotz mancher dahinzielender Vorschläge nur vereinzelt durchgeführt worden.

Verdichteter Wasserstoff wird in größten Mengen bei der Ammoniaksynthese (Bd. **I**, 377), bei der Fetthärtung (s. d.), und in der Luftschiffahrt (s. Ballongase, Bd. **II**, 63) verwendet. Er dient ferner als Reduktionsmittel bei der Herstellung von Glühlampen (s. d.) und bei chemischen Prozessen; auch findet er ausgedehnte Anwendung in der autogenen Metallbearbeitung (s. Bd. **II**, 1), bei der Erzeugung künstlicher Edelsteine (Bd. **IV**, 118) u. s. w.

Verdichtetes Helium wird als unbrennbares Ballonfüllgas in Nordamerika, dem einzigen Lande, in dem es in nennenswerten Mengen aus Erdgasquellen gewonnen werden kann, an Stelle von Wasserstoff in geringem Maße verwendet (Bd. **IV**, 103).

Verdichteter Sauerstoff wird ebenfalls zum autogenen Schweißen und Schneiden benutzt. Ferner zur künstlichen Atmung bei Narkosen und in den weitverbreiteten Rettungsapparaten. Neuerdings wird Sauerstoff auch in verflüssigter Form direkt an die Verbraucher abgegeben, vgl. Sauerstoff.

Verdichteter Stickstoff wird mit Wasserstoff zusammen bei der Ammoniaksynthese (Bd. **I**, 377), ferner bei der explosionssicheren Lagerung flüssiger Brennstoffe (Bd. **V**, 275), in Glühlampenfabriken (hier neuerdings auch Argon), zum Füllen von Thermometern u. s. w. benutzt. Verdichtete Luft findet ausgedehnteste

Anwendung bei den Preßluftwerkzeugen und ähnlichen Apparaten, in Rohrpostanlagen, ferner als Treibmittel bei den Torpedos, zum Heben von Flüssigkeiten in chemischen Fabriken u. s. w.

Verdichtetes Acetylen (in Aceton gelöst) dient wie Wasserstoff der autogenen Metallbearbeitung, ferner Beleuchtungszwecken, z. B. auf Automobilen und in Eisenbahnwagen, neuerdings auch Signalzwecken bei der Luftschiffahrt.

Analytisches. Für die einzelnen Verwendungszwecke werden naturgemäß verschieden strenge Anforderungen an die Reinheit der verdichteten und verflüssigten Gase gestellt; doch können hier nur die handelsüblichen Bedingungen für die wichtigeren Gase kurz behandelt werden.

Flüssiges Kohlendioxyd soll möglichst frei von Luft sein (nicht über 0,1%); es darf ferner kein Kohlenoxyd und durchaus keine riechenden Bestandteile, wie Öl, Glycerin, Empyreuma, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd u. dgl., enthalten. Die Untersuchung geschieht gewöhnlich derart, daß man eine geeignete Bürette aus der liegenden Flasche mit dem Kohlensäuregas füllt und dieses alsdann von Kalilauge absorbieren läßt. Der verbleibende, meist sehr geringe Rest wird unabhängig von seiner genaueren Zusammensetzung allgemein als Luft bezeichnet. Die nähere Bestimmung der Bestandteile ist meist nicht erforderlich und kann nur durch Untersuchung größerer Gasmengen bewirkt werden. Es ist wichtig, das Gas der liegenden Flasche, d. h. also dem flüssigen Inhalt und nicht dem überstehenden, verhältnismäßig geringen gasförmigen Anteil, zu entnehmen, da in letzterem erfahrungsgemäß die „Luftbestandteile“ angereichert sind und eine Untersuchung dieses Gemisches daher in bezug auf den Hauptinhalt der Flasche vollkommen falsche Werte ergeben würde.

Zur Prüfung auf Öl u. dgl. läßt man aus der liegenden Flasche durch ein dichtes Gewebe hindurch schnell Gas ausströmen, wobei festes Kohlendioxyd entsteht (vgl. unter Kohlendioxyd). Dieses breitet man auf reinem Filtrierpapier aus und läßt alsdann verdunsten, wobei Öl, Glycerin u. dgl. als gefärbter, ev. auch riechender Fleck zurückbleiben. Die Prüfung auf Schwefelwasserstoff erfolgt durch Hindurchleiten des Gases durch Bleiacetatlösung. Schwefeldioxyd wird ebenso mittels einer sehr dünnen Jodstärkelösung nachgewiesen.



Abb. 267. Probeglas für die Untersuchung von Ammoniak.

Flüssiges Ammoniak soll keinen erheblichen Verdunstungsrückstand (Wasser, Maschinenöl, Benzol, Pyridin u. dgl.) ergeben. Die Analyse des flüssigen Ammoniaks erfolgt entweder nach BUNTE-EITNER (*Journ. f. Gasbel.* 1897. 174) oder nach LANGE-HERTZ (*Ztschr. angew. Chem.* 1897, 224). Letztere Methode wird am meisten angewendet und sei daher kurz beschrieben.

Ein etwa 100 *cm*³ fassendes Probeglas von etwa 35 *mm* lichter Weite ist bei 49 *cm*³ mit einer Marke versehen und weist einen unteren engen Teil auf, dessen Volumen rund 1,1 *cm*³ beträgt und in 15 Tl. eingeteilt ist (Abb. 267). Diese Maße sind mit Rücksicht auf das *spez. Gew.* des flüssigen Ammoniaks bei seiner Verdunstungstemperatur und das *spez. Gew.* der üblichen Verunreinigungen so gewählt, daß ein Teilstrich des unteren Rohrendes 0,2 *Gew.-%* entspricht. Füllt man das Probeglas bis zur Marke mit dem zu untersuchenden flüssigen Ammoniak, indem man das Ventil der liegenden Flasche rasch öffnet, und läßt man, nachdem das Glas mit einem durchbohrten Korken verschlossen ist, das Ammoniak verdunsten, so hinterbleibt schließlich ein geringer, bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtiger Rückstand, dessen prozentuale Menge direkt am Röhrchen abgelesen werden kann. Besonders bei der Untersuchung eines flüssigen Ammoniaks, welches längere Zeit in einer Eismaschine zirkuliert hat, daher durch Schmiermittel verunreinigt sein kann und infolgedessen den Wirkungsgrad der Eismaschine ungünstig beeinflußt, leistet diese Untersuchungsmethode schnelle und gute Dienste.

Flüssiges Chlor darf nicht durch Schmieröl, Luft, Kohlendioxyd, Wasser und Salzsäure verunreinigt sein. Man läßt zur Untersuchung das Chlor in eine Gasbürette übertreten und bestimmt es durch Absorption mittels Jodkaliumlösung und Titration dieser Lösung mit Thiosulfatlösung, oder man kann es auch in einer titrierten Kaliumarsenitlösung auffangen und mit Jodlösung zurücktitrieren. Hat man derart den Gehalt an Chlor gefunden, so kann man das Kohlendioxyd durch Absorption des Gasrestes in Kalilauge bestimmen. Das hierbei noch zurückbleibende Gas besteht aus Luft (vgl. auch Chloralkali-Elektrolyse, Bd. III, 273).

Flüssiges Schwefeldioxyd soll nicht über 0,5% Wasser, keine Luft und keine Schwefelsäure aufweisen. Die Bestimmung erfolgt ähnlich wie beim Ammoniak durch freiwilliges Verdunstenlassen einer bestimmten, nicht zu kleinen Menge und Wägen des Rückstandes.

Verdichteter Sauerstoff darf nicht über 4% Wasserstoff und soll auch möglichst wenig Stickstoff enthalten.

Verdichteter Wasserstoff darf höchstens durch 2% Sauerstoff verunreinigt und muß frei von Arsen sein. Die Analyse der beiden zuletzt angeführten Gase erfolgt nach den allgemein üblichen gasanalytischen Methoden von BUNSEN, WINKLER oder HEMPEL (s. Sauerstoff und Wasserstoff).

Verflüssigtes Ölgas soll möglichst wenig hochsiedende Kohlenwasserstoffe enthalten. Man läßt zur Untersuchung eine größere Menge des verflüssigten Gases verdunsten und unterwirft den Rückstand der fraktionierten Destillation.

Über die Verordnungen bezüglich des Verkehrs mit verdichteten und verflüssigten Gasen s. HEYMANNS Formularmagazin, Berlin.

Nachstehend sind die hauptsächlichsten Vorschriften für die wichtigeren Gase zusammengestellt:

Tabelle XIII.

Gasart	Probedruck der Flaschen in *Atm.*	Wiederholung der Druckprüfung nach Jahren	Für 1 *kg* verflüssigtes Gas erforderlicher Fassungsraum in *l*	Höchster Fülldruck für verdichtete Gase in *Atm.*	Ventilanschlüsse nach DIN 477: Gewindegangrichtung	Gewinde-Durchmesser	Gewindegrund	Gangzahl auf 1"	Bemerkungen
Kohlendioxyd	190	5	1,34	–	rechts	21,80	19,48	14	
Ammoniak	30	5	1,86	–	„	21,80	19,48	14	Eisen
Schwefeldioxyd[1]	12	2	0,8	–	„	22,643	20,588	14	
Chlor, Chlorkohlenoxyd	22	2	0,8	–	„	24,931	21,335	8	
Stickoxydul	180	5	1,34	–	„	16,465	14,951	19	
Stickstofftetroxyd	22	2	0,8	–	„	21,80	19,48	14	
Äthan	95	5	3,3	–	links	21,80	19,48	14	
Chlormethyl	16	2	1,25	–	„	21,80	19,48	14	
Chloräthyl	12	2	1,25	–	„	21,80	19,48	14	
Methylamin	16	2	1,70	–	„	21,80	19,48	14	
Äthylamin	12	2	1,70	–	„	21,80	19,48	14	
Ölgas, Blaugas	190	5	2,5	–	„	21,80	19,48	14	
Acetylen	40	5	–	15	–	–	–	–	Bügelanschluß
Sauerstoff	50% mehr als der Fülldruck	5	–	200	rechts	26,174	24,119	14	fettfrei
Stickstoff, Edelgase		5	–	200	„	24,32	22,00	14	
Wasserstoff		5	–	200	links	21,80	19,48	14	
Kohlenoxyd		5	–	200	„	21,80	19,48	14	
Methan		5	–	200	„	21,80	19,48	14	
Preßluft		5	–	200	rechts	20,857	22,912	14	Innengewinde

[1] Die anders lautenden Angaben über Probedruck u. s. w. im Artikel Bleicherei (Bd. II, 485), sind irrtümlich.

Wirtschaftliches. Die wirtschaftliche Bedeutung der Industrien der verdichteten und verflüssigten Gase ist recht erheblich; doch ist es bei der Vielseitigkeit und der überaus weitgehenden Verzweigung der Produktions- und Verbrauchsstätten nicht möglich, dies durch genauere Zahlenangaben für alle Gase zu veranschaulichen, zumal auch statistisches Material nur ganz vereinzelt erhältlich ist. Laut Industriezählung im Jahre 1925 bestanden in Deutschland 107 gewerbliche Niederlassungen in der Industrie für verdichtete und verflüssigte Gase. Es wurden 2443 Personen beschäftigt, und die Leistung der Kraftmaschinen betrug 21 217 *PS.* Es handelt sich hierbei naturgemäß nicht um die chemischen Großbetriebe, bei denen verdichtete und verflüssigte Gase für eigene fabrikatorische Zwecke erzeugt und weiter verarbeitet werden (Stickstoffindustrie u. s. w.). Man vergegenwärtige sich, daß die *I. G.* allein in zwei Werken im Jahre 1928 etwa 700 000 *t* Stickstoff als NH_3 aus verdichtetem Wasserstoff und verdichtetem Stickstoff synthetisch erzeugt hat!

Nachstehend noch einige Angaben ohne Zusammenhang, so wie sie sich aus verstreuten Veröffentlichungen zusammenstellen ließen.

Herstellung von flüssigem Kohlendioxyd in Deutschland: 1909 34 498 *t*, 1911 35 000 Durch den Krieg und seine wirtschaftlichen Folgen ist der Verbrauch an flüssigem Kohlendioxyd in Deutschland zuerst stark zurückgegangen; doch kann heute mit etwa 80–90% der Vorkriegszeit gerechnet werden. An Kohlendioxydflaschen befanden sich in Deutschland im Jahre 1914 über 1¼ Million. Stück im Verkehr, außerdem etwa 25 Tankwagen. Der heutige Flaschenbestand ist etwa ebenso hoch einzuschätzen, wobei im übrigen die kleinen Flaschen der Kohlensäurefeuerlöschapparate nicht mit eingerechnet sind.

Von flüssigem Chlor wurden in Deutschland im Jahre 1905, als die ersten Tankwagen für den Eisenbahntransport zugelassen wurden, nur etwa 1000 *t* fabriziert. Durch den Krieg hat die Herstellung von flüssigem Chlor nicht nur in Deutschland, sondern auch in den meisten anderen Industrieländern ganz außerordentliche Dimensionen angenommen. So sollen allein in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Canada im Jahre 1925 von 185 000 *t* erzeugten Chlorgases 46 000 *t* verflüssigt worden sein. Für den Transport dieser Mengen sollen 80 000 Stahlflaschen und 317 Tankwagen vorhanden gewesen sein. Japan hat 1925 50 000 *t* flüssiges Chlor hergestellt. Die deutsche Produktion ist sicher noch wesentlich größer (s. Bd. III, 275).

Die Herstellung von flüssigem Schwefeldioxyd betrug vor dem Kriege in Deutschland 5000–8000 *t* im Jahre; genaue Angaben aus den späteren Jahren fehlen; doch ist nicht anzunehmen, daß sich diese Zahlen wesentlich geändert haben, abgesehen davon, daß eine der Hauptproduktionsstätten (Lipine) jetzt zu Polen gehört.

Auch über den Verbrauch an flüssigem Ammoniak als solchem liegen für die Zeit nach dem Kriege keine Veröffentlichungen vor. 1914 wurden in Deutschland etwa 1500 *t* verbraucht. Die weitere Ausdehnung der Kälteindustrie hat diese Zahl auf mindestens 4000 *t* anwachsen lassen.

Gelöstes Acetylen wird in Deutschland von 40 Werken mit einer Jahresleistung von vier Millionen m^3 Acetylen und mit einem Flaschenpark von über 100 000 Stück hergestellt.

Über die Produktion von verdichteten und verflüssigten Gasen wurden in neuester Zeit im Gegensatz zu Deutschland in den Vereinigten Staaten nähere Angaben laut nachstehender Tabelle veröffentlicht:

Tabelle XIV.

	Jahr	Zahl der Niederlassungen	Menge 1000 Kubikfuß, soweit nicht anders angegeben	Wert 1000 $
Gesamtwert der Produktion von verdichteten und verflüssigten Gasen in allen Industrien	1927	–	–	61 617
	1925	–	–	57 630
Ammoniak, wasserfrei (1000 lbs.)	1927	16	45 233	4 030
(1000 lbs.)	1925	16	31 725	6 772
Kohlendioxyd (1000 lbs.)	1927	48	70 467	6 001
(1000 lbs.)	1925	44	59 721	5 128
Chlor (1000 lbs.)	1927	16	188 469	6 439
(1000 lbs)	1925	14	104 960	4 236
Kohlenwasserstoffgase:				
Acetylen	1927	83	682 481	16 196
	1925	69	525 746	13 515
Pintschgas	1927	44	179 183	1 442
	1925	49	290 280	2 100
Andere	1927	15	–	1 008
	1925	13	–	883
Wasserstoff	1927	47	101 158	738
	1925	48	150 502	877
Sauerstoff, insgesamt	1927	156	2 359 896	23 987
	1925	141	2 073 826	22 577
Verflüssigungsverfahren	1927	–	2 162 386	–
	1925	–	1 705 092	–
Elektrolytisches Verfahren	1927	–	197 510	–
	1925	–	368 734	–
Stickoxydul (1000 Gall.)	1927	9	65 625	798
(1000 Gall.)	1925	10	54 882	730
Schwefeldioxyd (1000 lbs.)	1927	4	10 134	688
(1000 lbs.)	1925	4	8 861	637
Andere Gase (Argon, Neon, Stickstoff, Ozon und verschiedene andere)	1927	–	–	287
	1925	–	–	176

In Schweden entwickelte sich die Industrie der verdichteten und verflüssigten Gase laut nachstehender Tabelle:

Tabelle XV.

	1926		1927	
	t	1000 Kr.	*t*	1000 Kr.
Kohlensäure	1045	613	1124	642
Sauerstoff	939	995	1269	1268
Wasserstoff	1,5	30	1,3	29
Acetylen	462	1292	494	1320
Ölgas	500	558	435	562
Andere Gase	57	32	51	198

Literatur: Bücher. BRONN, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, Springer, Berlin 1905. — HARDIN-TRAUBE, Die Verflüssigung der Gase, Enke, Stuttgart 1900. — HARPF, Flüssiges Schwefeldioxyd, Enke, Stuttgart 1900. — LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, Springer, Berlin 1923. — LUHMANN, Die Industrie der verdichteten und verflüssigten Gase. Hartleben, Wien-Leipzig 1904. — MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1906. — SCHALL, Herstellung und Verwendung der verdichteten und verflüssigten Gase. Dr. M. Jaenecke. Leipzig 1910. — TEICHMANN, Komprimierte und verflüssigte Gase. Knapp, Halle 1908. – DREWS, desgl. Knapp, Halle 1928. — URBAN, Laboratoriumsbuch für die Industrie der

verflüssigten und verdichteten Gase. Knapp, Halle 1909. — Geschichte der GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN A. G., Wiesbaden 1929.

Zeitschriften. *Ztschr. kompr. flüss. Gase und die Preßluftindustrie.* Verlag Carl Steinert, Weimar. — *Ztschr. Kohlensäure.* Verlag für Kohlensäureindustrie. Berlin-Schöneberg; neuerdings *Kohlensäure und Mineralwasser.* Deutscher Industrie-Verlag Wender, Berlin. — *Ztschr. für die gesamte Kälte-Industrie.* Verlag Ges. f. Kältewesen m. b. H., Berlin. — *Kälte.* Verlag f. Kältetechnik, Augsburg. — *Acetylen in Wissenschaft und Industrie.* Verlag Marhold, Halle. — *Die Gas-Industrie* (früher *Ztschr. f. Sauerstoff und Stickstoff*). Verlag Marhold, Halle. — *Die Schmelzschweißung.* Hanseatische Verlagsanstalt, Hamburg. *E. B. Auerbach.*

Gasfilter dienen dazu, die in Gasen enthaltenen festen oder flüssigen Teilchen (Staub oder Nebel) zurückzuhalten, entweder um sie weiter zu verwerten oder um sie einfach unschädlich zu machen. Die allgemeinen Verfahren sind bereits bei der Entstaubung und Entnebelung besprochen worden (Bd. IV, 432, 434) und bei Elektrofilter (Bd. IV, 388). Hier handelt es sich speziell um die Filter, wobei auf die Grundlagen der allgemeinen Filter (Bd. V, 358) verwiesen wird. Die Gasfilter scheiden sich im wesentlichen in Kornfilter und Siebfilter.

Unter Kornfiltern werden hier die Filter verstanden, bei denen das Filtermaterial durch Aufschüttung von der Menge nach nicht feststellbaren Körnern gebildet wird, deren Größe in den weitesten Grenzen schwankt, während die Gestalt sich meist der Kugel- oder Würfelform nähert, aber möglichst zahlreiche Flächen besitzt, die bei der Aufschichtung die Begrenzungsflächen der Durchgangswege bilden. Hieraus folgt, daß solche Flächen, die nach einer Richtung hin überwiegen, wie z. B. bei den Glasscherben, nicht geeignet sind, da sie dicht aneinander liegen oder zu enge Schlitze bilden. Als Kornfiltermaterial kommen in Betracht: Quarz, Sand, Kies, Feuerstein, Bimsstein, Schamotte, Steinzeug, Porzellan, Koks, gemahlenes Glas, Gesteine, Erze, lösliche und unlösliche Salze. Hierher kann man auch die regelmäßigen Körper, wie volle oder hohle Kugeln, RASCHIG-Ringe (s. Füllkörper, Bd. V, 437), Perlen, Sägespäne, Feilspäne, Frässpäne, Hobelspäne, gepulverte Materialien, rechnen.

Für den Filterbau werden entsprechend den Auftreffflächen Unterlagen oder seitliche Begrenzungswände gewählt. Für waagrechte Filterflächen eignen sich gröbere Siebe aus Holzbrettern, Eisenplatten mit Löchern, Roste, gröberes Korn oder Steine, die für die Gasverteilung — falls die Gase unten in die Filter eintreten — genügenden Raum lassen müssen. Roste oder Siebe sind vorzuziehen, wenn mehrere Filterschichten übereinander angeordnet sind. Senkrechte Filter werden seitlich begrenzt durch Siebe, Roste, meist aus senkrechten Latten oder Stangen gebildet, oder waagrechte gerade- oder schrägliegende Platten mit so weitem gegenseitigen Abstande, daß das Korn sich unter seinem Schüttwinkel ausbreiten kann. Oft verzichtet man auf die seitlichen Platten überhaupt und benutzt allein den Schüttwinkel für die Abgrenzung. Die Teilung größerer Filter in mehrere hintereinander geschaltete hat den Vorteil, daß die Gase in den Zwischenräumen durch Wirbelungen ein Zusammenballen der noch verbliebenen Teilchen herbeiführen. Tatsächlich sind die Auftreffflächen der Filter mit Ablagerungen reichlicher bedeckt als die vorhergehenden Austrittsflächen.

Die Filter wirken nicht nur durch die Enge der Durchgangswege, sondern auch durch deren sonstige Eigenschaften, nämlich durch die Abwechslung des Querschnitts und die damit im Zusammenhange stehende Oberflächenanordnung, durch den steten Richtungswechsel, kurz, durch alle die Wirbelung, die Adhäsion und die Adsorption begünstigenden Verhältnisse. Ob der Gaszutritt bei den waagrechten Filtern von oben oder unten erfolgt, ist meist Sache der Filterreinigung. Gase mit gröberen Unreinigkeiten werden meist unten eingeführt, mit feineren oben. Die gröberen Abscheidungen werden durch kräftiges Abspülen und Durcheinanderwirbeln des Filterkornes entfernt, wobei man das Mundstück des Spülrohres bis auf den Filterboden einführt, falls nicht von vornherein Spülleitungen am Boden verlegt sind. Die feineren Abscheidungen werden am einfachsten mechanisch von der Auftrefffläche abgenommen. Beim Durchspülen wird der systematische Aufbau des Filterkornes gestört, indem feinere Teile in die Zwischenräume der gröberen hineinsinken. Deshalb empfiehlt es sich, Filterkorn einer einzigen Größe zu nehmen und auf Sieben zu lagern, deren Öffnungen beim Durchspülen düsenartig wirken, zumal wenn mit dem Spülwasser zugleich Luft oder Dampf unter solchem Druck eingeführt wird, daß das Filterkorn vom Boden abgehoben und in kräftige Bewegung gesetzt wird. Sind verschiedene Korngrößen erwünscht, so werden sie am

besten in getrennten Filterkästen untergebracht. Bei senkrechten Filtern wird vielfach das Filterkorn ständig zu- und abgeführt und nach gründlicher Reinigung wieder auf das Filter aufgegeben. Da die aufgenommenen Unreinigkeiten den Durchgang behindern, verbreitert TELLUS (*D. R. P.* 330 450) die Filterschicht im oberen Teile, um den Widerstand auszugleichen, und bringt (*D. R. P.* 381 500) innerhalb des Filters senkrechte Jalousien an, damit das Filtermaterial in der ganzen Breite gleichmäßig nach unten sinkt. Die senkrechten Filter werden ohne Betriebsunterbrechung gereinigt und ergeben gleichmäßigen Widerstand. Die waagrechten Filter dagegen müssen während der Reinigung ausgeschaltet werden. Ihr Widerstand nimmt in dem Maße zu, wie sie sich mit Abscheidungen beladen; er ist umso geringer, je breiter die Filterfläche und je geringer die Tiefe ist.

Ähnlichen Aufbau wie die Kornfilter haben die Filter mit RASCHIG-Ringen. Diese werden für Gasfiltration gewöhnlich in Größen von 12 *mm* Höhe und Durchmesser verwendet, doch kommen auch kleinere Ringe vor. Sie bestehen aus verkupfertem Eisen und werden zwischen Drahtsieben aufgespeichert. Eisenringe von 12 *mm* ergeben etwa 480 m^2 Oberfläche in 1 m^3. Die RASCHIG-Ringe wirken wegen ihrer unregelmäßigen Lagerung besonders günstig, da die Gase in ständiger Trennung und Wiedervereinigung die Unreinigkeiten in toten Winkeln und Ecken ablagern und nicht nur sehr große Oberfläche hierfür vorfinden, sondern auch über 80% Luftraum. Zwecks Reinigung werden die RASCHIG-Ringe in rotierende Trommeln gebracht und lassen hier die Abscheidungen fallen, welche ev. weiter verwertet werden. Enthalten die Abscheidungen jedoch Feuchtigkeit, so werden sie mit Flüssigkeiten kräftig verrührt und trennen sich hierbei von den anhaftenden Absätzen.

Die schon an und für sich günstige Wirkung der RASCHIG-Ringe wird durch Befeuchten mit einem geeigneten Öl beträchtlich erhöht. Dieses von DELBAG Viscinol genannte Öl verdunstet nicht, verharzt nicht und wirkt als Klebemittel auf die Staubablagerung. Es ergibt an den Berührungsstellen schwimmhautartige Gebilde, die allmählich von dem Staub aufgesaugt werden. Die Reinigung der RASCHIG-Ringe wird durch Eintauchen in Ölbehälter und kräftiges Durcharbeiten bewirkt. Hierbei werden gleichzeitig die Flächen mit frischem Viscinol benetzt. Die RASCHIG-Ringe werden in Zellen von etwa 50 *cm* Quadrat und 8 *cm* Tiefe zwischen Drahtsieben aufgespeichert und in Rahmen luftdicht eingesetzt. Bei der Abreinigung werden die Zellen in Öl getaucht und darin so lange bewegt, bis sie vollständig rein sind. Dann läßt man sie abtropfen und setzt sie wieder in die Rahmen ein. Vorteilhaft ist der Zusammenbau von zwei hintereinander geschalteten Zellen, womit ein Reinheitsgrad von 0,1 mg/m^3 im Dauerbetrieb erreicht wird.

MÖLLER setzt Filterzellen mit besonders profilierten Filterblechen aus und verwendet Doppelzellen, die von dem Gase hintereinander durchströmt werden. Die Vorzelle kann zum Zwecke der Säuberung herausgenommen werden. Während dieser Zeit arbeitet allein die hintere Zelle; es entsteht also keine Lücke im Gasdurchtritt. Mittels solcher Zellen, die in besondere Rahmen eingesetzt werden, können sehr große Luftmengen bewältigt werden. Kommt es darauf an, die Luft vollständig keimfrei zu machen, so werden besondere Öle verwendet, z. B. von DELBAG ein Bactericidol genanntes Öl. Bakterienfreie Luft ist z. B. erforderlich in Gärräumen, in Operationszimmern, in Filmfabriken. Nach *D. R. P.* 442 504 der *I. G.* werden die gewöhnlichen Filteröle aus einer engen Fraktion eines hochwertigen Turbinenöles hergestellt. Sie verharzen jedoch leicht in Berührung mit Luft. Dagegen sollen sich gut bewähren flüssige Triarylphosphate, z. B. flüssige Trikresylphosphate oder gemischte Phosphorsäureester, die nach *D. R. P.* 348 628 und 348 629 erhalten werden. Sie sind schwer brennbar und gefrieren erst bei sehr niedriger Temperatur.

Als Anhang zu den Kornfiltern mögen noch die Filter von SCHULER, CHAMBERLAIN, PASTEUR, BERKEFELD, HANSA, HALDENWANGER, STAATLICHE PORZELLANMANUFAKTUREN BERLIN und MEISSEN sowie das Glasfilter von SCHOTT erwähnt sein, worüber Näheres unter Filter (Bd. V, 358) zu finden ist. Diese Materialien verstopfen sich jedoch bei der Filtration von Gasen viel leichter als bei Flüssigkeiten und müssen daher öfter durch Abkratzen, Abklopfen oder auf chemischem Wege gereinigt werden.

Den Übergang zu den Siebfiltern bilden die Faserfilter, worunter hier ein mehr oder weniger zähes biegsames Material von überwiegender Längenerstreckung verstanden wird, das entweder durch seine Verzweigung und Verästelung oder durch den eigenartigen Aufbau oder sonstige Verbindung den dauernden Zusammenhang gewinnt. Als eigentliche Fasern kommen in Frage Wolle, Baumwolle, auch nitriert wie Schießbaumwolle, Leinen, Jute, Seide, Kunstseide, Asbest, Schlackenwolle, Glaswolle, Holzwolle, Cellulose; gröber sind Hobel- oder Drehspäne, Drahtspiralen, Pflanzen, Zweige und Sträucher, dünne Latten und Spaltstäbe. Die Anordnung wird in analoger

Weise wie bei den Kornfiltern vorgenommen, aber systematischer, um gleichmäßige Durchgangswege zu erzielen. Während schmiegsame Fasern nach Trennung der Einzelfasern ausgebreitet werden, wozu unter Umständen der „Wolf" benutzt wird, werden härtere kreuzweise übereinandergelegt und je nach der gewünschten Durchlaßfähigkeit durch Auflagesiebe zusammengepreßt.

FIECHTER hat Fäden als Gasfilter ausgebildet (*D. R. P.* 200 032). Er verwendet mehrere Schichten von Baumwolle oder (für heiße Gase) Asbestfäden, die zwischen rechteckigen oder kreisförmigen Rahmen gespannt aufgehängt sind und behufs Reinigung in Vibration gesetzt und entspannt werden. Verstopfungen sind daher ausgeschlossen. Die Fadenfilter eignen sich sowohl für große wie kleine Staubmengen, also für metallurgische Prozesse, Zementfabriken, Mühlen u. s. w., wie zur Herstellung vollkommen staubfreier Luft. Während der Reinigung wird das Filter ausgeschaltet.

Die Siebfilter bestehen aus Metall- oder Gewebefäden verschiedener Dicke und Webung. Die Siebfläche wird als Rahmensieb auf Rahmen gespannt und ev. auf Unterlagen gestützt. In der einfachsten Form werden die Siebplatten senkrecht oder waagrecht über den Durchgangsraum ausgebreitet, oftmals aber nicht über den vollen Querschnitt, sondern mit Freilassung von schmalen Zickzackwegen, durch welche das Gas bei Verstopfung der Durchgänge hindurchtreten kann. Die Siebrahmen werden in bestimmten Zeiträumen durch Klopf- oder Schüttelvorrichtungen von den Absätzen befreit. Falls die Siebe hintereinander angeordnet werden, nimmt die Maschenweite gewöhnlich in der Stromrichtung ab. Die Siebe werden am besten senkrecht aufgehängt und der Boden der Siebkammer nach einer Seite hin abgeschrägt und mit Abführungsvorrichtungen für die Abscheidungen versehen. MÖLLER (*D. R. P.* 339 397) und DELBAG benutzen auch endlose Bänder, die sich über die ganze Durchgangsbreite erstrecken und mit Öl getränkt sind, zur Abscheidung des Staubes. Die Bänder werden über zwei Walzen parallel geführt. Die untere taucht in Öl ein und befreit bei der Drehung das Band von dem abgesetzten Staub und versieht es mit frischem Öl. Das Gas durchstreicht das Band zweimal, nämlich vor der Walze und hinter ihr, und setzt hierbei Unreinigkeiten ab. Der Widerstand ist gleichbleibend, da die Apparate kontinuierlich arbeiten. Sie gehen unter der Bezeichnung Phönix-Filter von MÖLLER und Gliederbandfilter von DELBAG und erfordern keine besondere Bedienung.

Eine Vergrößerung der Siebfläche im gegebenen Raum bedeuten die Sacksiebe, d. h. in der Strömungsrichtung aufgebauschte Siebe. Sie werden ähnlich den Beutelsieben von der Innenseite aus durchströmt und müssen, wenn sie nicht mit besonderen Abführungsöffnungen für die gesammelten Absätze ausgestattet sind, mit der Ausbauchungsseite nach oben aufgehängt werden. Bei weiterer Erstreckung ihrer Längsrichtung gehen sie in die Schlauchfilter über, deren Ende in die Siebkammerwände eingespannt oder bei geschlossenen Enden an ihnen aufgehängt werden, gewöhnlich in mehreren Reihen nebeneinander stehend, um den Raum möglichst auszunutzen. Die Schlauchwandungen werden von Zeit zu Zeit beklopft oder durch Auf- und Abführung eines Ringrahmens eingeschnürt, wodurch sich die Absätze im Inneren ablösen. Während der Reinigung werden durch besondere Klappen die Filter von dem unreinen Gase abgeschlossen und auf der Austrittsseite mit frischer Luft verbunden, die ev. noch mit Ansaugevorrichtungen versehen ist. Solche Filter stellen her: DANNEBERG & QUANDT, Berlin, LUTHER, Braunschweig. Sie eignen sich für alle staubigen Gase, wie sie in der Fabrikation von Schamotte, Zement, Farben, Asbest, Arsen, Blei-, Zinnverbindungen, bei der Metallzerstäubung, Schwefelblütegewinnung, bei den Spinnereien, bei der mechanischen Metallbearbeitung u. s. w. entstehen. Einen anderen Weg schlägt BETH ein. Er verwendet nach oben hin enger werdende Schläuche, die mit der offenen Seite nach unten im Rahmen festgespannt und etwa 3 *m* lang sind und 15—20 *cm* l. W.

haben (s. auch Bd. **II**, 463, Abb. 180). Die zur Abreinigung der Schläuche erforderliche Spülluft wird der in der Abreinigungsstellung befindlichen Filterkammer regulierbar zugeführt und mit Hilfe von automatisch arbeitenden Klappen derart gesteuert, daß sie mit der von Staubquellen abgesaugten Staubluft nicht in Berührung kommt. Das Filter wird daher als „Spülluftfilter CKS" bezeichnet.

Für nur wenig staubhaltige Luft, die im technischen Sinne reingemacht werden soll, dienen die Taschenfilter von DELBAG, Berlin, MÖLLER, Brackwede und PRESSLUFTINDUSTRIE, Dortmund-Körne.

Die Taschenfilter bestehen aus Tuchtaschen von etwa 2 *m* Höhe und Tiefe, die in etwa 5 *cm* Mittenabstand mit der Öffnung nach der einen Seite mittels eines entsprechend gestalteten Spannrahmens reihenweise in nebeneinander stehende Spaltöffnungen eingepreßt und mit Spannschrauben gesichert werden. Besondere Nocken verhindern die gegenseitige Berührung. Die Luft trifft mit etwa 1 *m* Geschwindigkeit pro Sekunde auf die äußere Seite unter einem Winkel von 1° auf und verlangsamt sich unter Wendung um 90° beim Durchgang auf 0,02 *m*. Hierdurch setzt sie den größten Teil des Staubes auf der Außenseite lose ab. Das Gewebe besteht aus feinster langfaseriger amerikanischer Baumwolle von besonderer Dichte und Webart, welche entschlichtet, präpariert und vollständig gleichmäßig bis zu einem gewissen Grade gerauht ist. Die Größe der Filterflächen wird so gewählt, daß der Druckunterschied zwischen Ein- und Austritt nur 1 *mm WS* beträgt, was etwa dem 40fachen der Projektionsfläche der Strömungsrichtung entspricht. Man rechnet mit etwa 100 m^3 Luft pro Stunde und m^2 Filternutzfläche. Selbstverständlich muß auf völlige Abdichtung des Filters geachtet werden. Für manche Zwecke wird das Filtertuch doppelt übereinandergelegt, um etwaige Webefehler unschädlich zu machen. Die Reinigung der Taschenfilter, die nur in sehr langen Zwischenräumen erforderlich ist, wird durch Abklopfen oder mittels des Vakuumsaugers vorgenommen. Vor der Eintrittsseite werden Jalousien zur besseren Luftverteilung aufgestellt.

Die Taschenfilter dienen zur vollkommenen Luftreinigung bei Heizungen, Ventilationen, bei Kompressoren, Elektromotoren, Elektrogeneratoren. Soll völlig keimfreie Luft erzielt werden, so setzt man die Filterfläche zusammen aus einem gewöhnlichen staubdichten und aus einem noch dichteren Stoff, der selbst die allerfeinsten Teilchen zurückhält. Die Keimfilter werden noch mit Sterilisier- und Luftprüfeinrichtungen versehen und meist in einem Eisengehäuse untergebracht.

Bei der Verwendung der Gasfilter ist in erster Reihe auf die Beschaffenheit der abzuscheidenden Teilchen zu achten. Feuchte oder saure Nebel werden am besten in Kornfiltern zurückgehalten, trockene Staubteilchen in Siebfiltern. Feuchte Bestandteile bringt man durch entsprechende Erhitzung zum Verschwinden. Für saure Gase bedient man sich der Asbestgewebe oder bei gelinder Temperatur schwach angekohlter Pflanzengewebe (METALLBANK, *D. R. P.* 275 662). Siebgewebe sind bequemer zu reinigen und können bei genügend großen Filterflächen mit geringem Druckverlust betrieben werden. Kornfilter können selbst höhere Temperatur vertragen, während Gewebe kaum über 100° beansprucht werden können, ohne an Festigkeit einzubüßen. Siebfilter bringen, soweit sie aus Stoffen bestehen, eine gewisse Feuersgefahr mit sich. Sie werden daher meist in eisernen oder gemauerten Kammern untergebracht, soweit sie nicht an und für sich durch Imprägnieren geschützt werden. Auch Kokskorn kann bei höheren Temperaturen gewisse Gefahren herbeiführen, wovon natürlich Kornfilter aus nicht brennbarem Material frei sind. RASCHIG-Ringe aus Porzellan oder Metall können auch für höhere Temperaturen verwendet werden.

Literatur: ALLNER, Über eine Methode zur Bestimmung von Staub und anderen Bestandteilen in Luft und Industriegasen, „Die Meßtechnik" **1926**, 154. – BORNTRÄGER, Gas- und Luftfilter, *Chem. Apparatur* **1919**, 17. – BUDIL, Luftfilter für Heizungs- und Lüftungsanlagen, Vortrag gehalten in der Freien Vereinigung Dresdener Heizungsingenieure zu Dresden am 10. Januar 1912. – ECK, Gasreinigung. Die Chem. Fabrik **1928**, 657. – GUILLEMAIN, Staubverdichtung. 1911. – LOCH, Über Staubexplosionen. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1929**, 247. – MELDAU, Beiträge zur Frage des Rauches und Staubes in Großstädten. *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 380. – REININGER, Maßnahmen zur Entlüftung und Entstaubung chemischer Betriebe. D. chem. Fabrik **1929**, 30, 205, 271. *H. Rabe.*

Gasgeschwindigkeitsmesser geben die jeweilige Geschwindigkeit von Gasen in offenen Räumen oder geschlossenen Leitungen an. In offenen Räumen, z. B. in der atmosphärischen Luft, kann man durch leicht bewegliche Stoffe, wie

sichtbar oder kenntlich gemachte Gase, z. B. Flammen, Rauch, Nebel, Dampf, Chlorwasserstoff, Ammoniak, oder auch leichte feste Körper, wie Federn, Fäden, Gewebe, Büschel, Späne, das Voranschreiten, die Richtung und die Geschwindigkeit von Gasen feststellen. Zuverlässiger ist das Flügelradanemometer (Abb. 268). Es besteht aus einem leicht beweglichen Rädchen mit schräg stehenden Flügeln, die bei paralleler Aufstellung der Drehachse zur Strömungsrichtung in Drehung versetzt werden und auf dem Zifferblatt die Zahl der Umdrehungen direkt angeben, u. zw. entweder in Metern pro Minute oder für eine beliebige Zeiteinheit. Auf diesem Gebiete haben GEORG ROSENMÜLLER, Dresden, und R. FUESS, Berlin-Steglitz, durchaus zuverlässige Instrumente konstruiert. Sie sind für Geschwindigkeiten von 0,02—10 *m* pro Sekunde zu gebrauchen und eignen sich auch für Wettermessungen in Bergwerken, für Lüftungsanlagen in Krankenhäusern u. s. w. Für die Messung des Windes bedient man sich meist des Schalenkreuzanemometers (Abb. 269), eines auf senkrechter Achse angeordneten Kreuzes von halbkugelförmigen Schalen, deren offene Seite dem Winde, gleichgültig von welcher Richtung er kommt, zugekehrt ist und so eine Drehung herbeiführt, die meist auf elektrischem Wege registriert wird. Diese Apparate messen 0,5—50 *m*/Sek. und können auch für Ventilationszwecke benutzt werden, falls die Kanäle etwa dem 5fachen Durchmesser des Schalenkreuzes entsprechen. Einfacher in der Handhabung sind die Pendelanemometer. Das sind 4eckige, sehr empfindlich aufgehängte, meist mit Gegengewicht ausgeglichene Aluminiumscheiben, die ihren Ausschlag auf einem Gradbogen kenntlich machen. Sie lassen sich auch für Kanäle verwenden, in die sie seitlich eingeführt werden. Etwaige Schwankungen werden durch Glycerindämpfung aufgehoben.

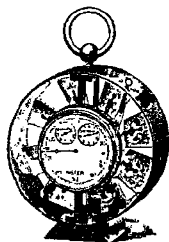


Abb. 268. Flügelradanemometer von R. FUESS, Berlin-Steglitz.

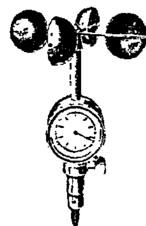


Abb. 269. Schalenkreuzanemometer von R. FUESS, Berlin-Steglitz.

In geschlossenen Leitungen werden außerdem unbewegliche Anzeigevorrichtungen benutzt, die auf der Hervorrufung einer Differenz in einem außerhalb der Leitung aufgestellten Manometer beruhen. Die Meßapparate entsprechen den bereits unter „Dampfmesser" (Bd. III, 537) aufgeführten Drosselvorrichtungen. Sie bestehen meist aus einer Flanschscheibe, von deren beiden Seiten Verbindungsleitungen zu den beiden Schenkeln eines Manometers abgeführt werden. Da aber diese Vorrichtungen mit größerem Druckabfall verknüpft sind, nimmt man für viele Zwecke Zuflucht zu dem Venturirohr oder zu Staurohren. Das sind Doppelrohre, die dem Gasstrom verschiedenartige Mündungen entgegenstellen. So besteht das KRELLsche Pneumometer (Abb. 270) aus einer durch eine Mittelwand getrennten hohlen Scheibe, deren Außenplatten mit Mittelbohrungen versehen sind und deren beide Hälften durch getrennte Leitungen mit einem Differenzmanometer in Verbindung stehen. Das Staurohr von BRABBÉ (Abb. 271) besitzt auf dem der Strömung zugekehrten Teile auf einer gewissen Länge ein zylindrisches und erst dann ein kegelförmiges Rohr, wodurch der Vorteil erreicht wird, daß der Koeffizient unabhängig von den Zufälligkeiten der Fabrikation für jedes Instrument mit praktisch vollkommener Genauigkeit gleich 1 wird im Gegensatz zum PITOTschen Staurohr, das früher viel benutzt wurde.

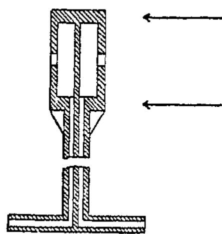


Abb. 270. Schema des Pneumometers nach KRELL.

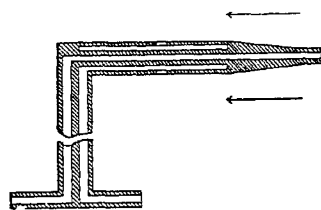


Abb. 271. Schema des Staurohres von BRABBÉ.

Bei dem BRABBÉschen Staurohr berechnet sich die Gasgeschwindigkeit nach der Gleichung $v = \sqrt{\frac{2g}{1{,}37 \cdot \gamma}} \cdot p$, wobei v die Gasgeschwindigkeit in *m*/Sek., p = Pressungsdifferenz in *mm WS.*, $g = 9{,}81\,m$, γ = Dichtigkeit der Luft bei 0° und 760 *m* = 1,293 ist. Ändert sich γ, so natürlich auch die Geschwindigkeit.

An Stelle der Drosselung der Hauptleitung werden vielfach Umleitungen mit Drosselung verwendet und in diesen die Messung vorgenommen. Hierdurch erhält man den Vorteil, daß die Hauptleitung nicht unterbrochen zu werden braucht, wenn Änderungen vorgenommen werden sollen. Ferner kann man durch eine Kombination verschiedener Umleitungen auch die sonst sehr störend wirkenden Stöße, z. B. von Pumpenkolbenmaschinen, kompensieren und so die mittlere Geschwindigkeit unmittelbar auf den Anzeigeinstrumenten erhalten. Besonders kommen aber diese Umleitungen vor bei den Geschwindigkeitsmessern mit gleichbleibender Drosselung, wie sie ebenfalls bei den Dampfmessern beschrieben worden sind. Diese auch für die Gasmessung zu verwendenden Dampfmesser von BAYER, WAGNER, der Citometer RABE (Bd. **III**, 439), der Rotameter (Abb. 272) enthalten ein konisches Rohr, in dem ein Schwebekörper eine der Durchgangsmenge entsprechende Stellung einnimmt. Beim Rotameter besteht das konische Rohr aus Glas, und der Schwebekörper wird durch den Gasstrom in Drehung versetzt. Die genannten Apparate können auch in Umleitungen eingesetzt werden, welche mit den beiden Seiten einer Flanschscheibe verbunden sind, und zeigen dann die durch die Hauptleitung gehende Gasmenge direkt an, wenn man das Verhältnis der Stauung beider Leitungen berücksichtigt. Für die Registrierung der jeweiligen Geschwindigkeit kommen die bekannten Übertragungsvorrichtungen in Verwendung. Hingewiesen werden mag noch auf den Gasmesser von THOMAS (Bd. **III**, 541 und unter Gasmesser, Bd. **V**, 562), bei dem durch elektrische Wärmezuführung die Temperatur des Gases gesteigert und aus der Temperatursteigerung die Gasgeschwindigkeit bestimmt wird, sowie auf die Meßmethode von RABE (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 619), welche aus der Zusammensetzung eines mit abgewogenem Gas versetzten Gases einen Schluß auf die Geschwindigkeit ziehen läßt.

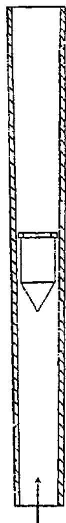


Abb. 272. Schema des Rotameters.

Die Gasgeschwindigkeitsmesser haben in der letzten Zeit große Verwendung gefunden, da sie zahlenmäßige Angaben bringen. Sie werden benutzt für die Leistung von Ventilatoren, Exhaustoren, Kompressoren, Pumpen, für die Zuführung von Heizgas, Leuchtgas zu Feuerungen, für die Chlorierung, Oxydation, Reduktion, kurz für alle möglichen Reaktionen, wo Gase in Berührung mit festen oder flüssigen Medien treten oder mit anderen Gasen zusammen chemischen Prozessen zugeführt werden. Die Überwachung und Regelung erfährt durch die Gasgeschwindigkeitsmesser eine ganz außerordentliche Erleichterung und macht daher die aufgewendeten Kosten in kürzester Zeit bezahlt.

Literatur: BECKER, Neue Anemometer. „Die Meßtechnik" **1926**, 325. – ERNST, Über Gasmessungen. *Chem. Apparatur* **1916**, 189. – JAKOB und KRETSCHMER, Die Durchflußzahlen von Normaldüsen und Normalstaurändern für Rohrdurchmesser von 100–1000 *mm*. 1928. – O. KRELL sen., Hydrostatische Meßinstrumente. 1897. – SCHWARZ, Messungen von strömenden Gasen in überlasteten Rohrleitungen. „Die Meßtechnik" **1926**, 117, 226. – STACH, Betrachtungen zu den Regeln für Leistungsversuche an Ventilatoren und Kompressoren. – VDI-Verlag, Regeln für Leistungsversuche an Ventilatoren und Kompressoren. 1926.

H. Rabe.

Gasglühkörper. Die Versuche, den Lichtgeber der leuchtenden Flammen, den Kohlenstoff, durch unverbrennliche Strahler zu ersetzen, sind beinahe 100 Jahre alt. Im Jahre 1826 führte DRUMMOND als erster die Lichterzeugung durch Erhitzen von Kalkkörpern in der Knallgasflamme ein. TESSIÉ DU MOTAY ersetzte um die Mitte des vorigen Jahrhunderts den Kalk durch Zirkonerde und machte Versuche zur Einführung des Zirkonlichts als Straßenbeleuchtung (KOCHS, *Dinglers polytechn.*

Journ. **274**, 571; **278**, 235), die jedoch ohne Erfolg blieben, wohl hauptsächlich des hohen Sauerstoffpreises wegen. Zur Ausnutzung des Wassergases bemühte man sich sehr, geeignete Strahler anzufertigen. So verwendete GILLARD 1846 Körbchen aus Platindraht und beleuchtete eine Zeitlang Narbonne mit diesem „Platinlicht". 1882 empfahl LEWIS (*D. R. P.* 21323) Kappen aus Platin und POPP (*D. R. P.* 23488) Platingewebe zum gleichen Zweck. CLAMOND wendete 1881 (*D. R. P.* 16640, 21205) Körbchen aus Magnesiageflecht an, die mit Platindrahtnetz umgeben waren und in abwärts gerichteten Flammen erhitzt wurden. Einen ähnlichen Vorschlag machte auch SOMZÉE (*D. R. P.* 26988), während FAHNEHJELM (*D. R. P.* 29498) kammartig angeordnete glatte Magnesianadeln benutzte.

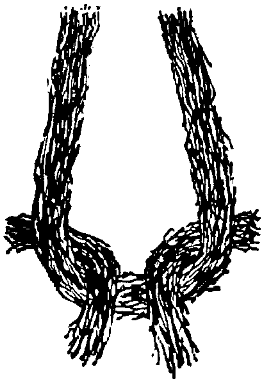
Alle diese Strahler hatten den Fehler, daß ihre Masse zu groß war, um die Flammentemperatur annehmen zu können, und daß sie überdies keine besonderen Eigenschaften als Strahler besaßen. Bezüglich der feuerfesten Oxyde war zwar schon bekannt, daß man sie durch Aufsaugenlassen ihrer Salze in organischer Masse und Veraschen der letzteren in fein verteilter Form erzeugen kann (BREWSTER, Edinburgh Phil. J. **1820**, 343; TALBOT, Phil. Mag. **1835**, 114); doch machte man davon keinen Gebrauch. Erst AUER V. WELSBACH bediente sich dieses Verfahrens, um Strahler für spektralanalytische Zwecke herzustellen, und erzielte damit so gute Erfolge, daß es ihm gelang, darauf das als „Gasglühlicht" bekannte neue Lichterzeugungsverfahren aufzubauen. Er wandte Baumwollschläuche an und erhielt Glühkörper von zylindrischer Gestalt, die sich der Heizflamme vorzüglich anpassen. Als Strahler benutzte AUER zuerst Gemische der Oxyde des Lanthans, Zirkons, Yttriums und des Magnesiums, später außerdem die Oxyde des Thors, Cers und Didyms. Doch gelang ihm die Herstellung wirklich brauchbarer Körper erst 1891, als er Thoroxyd mit sehr geringen Mengen Ceroxyd anwandte. Dieses Gemisch, die sog. Auermischung, aus rund 99% Thoroxyd und 1% Ceroxyd bestehend, ist im großen und ganzen bis heute beibehalten worden: nur macht man noch kleine Zusätze von Beryll-, Aluminium- oder Magnesiumoxyd, um dem Körper mehr Festigkeit zu geben.

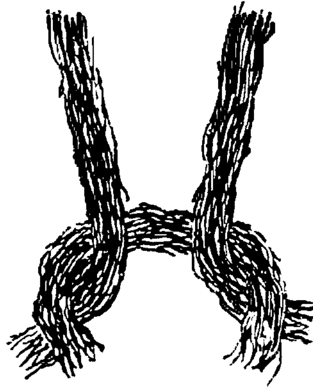
Siehe dazu *D. R. P.* betreffend Zusammensetzung der Leuchtkörper: AUER 39162; 41945, 44016, 74745; HAITINGER 66117; LANGHANS 92021; JASPER 97863; KOHL, BERGL und V. THEUMER 104 668; LANGHANS 105 172; VOELKER 107 777; DROSSBACH 117 755; KNÖFLER 119 699; LANGHANS 120 312, 137 755, 138 101; SAUBERMANN 157 811; ADAMS 190 130; SÉPULCHRE 199 615; BUHLMANN 211 181; STILL und ADAMSON 250 233; COHN 264 772, 272 128; SÜSZMANN 357 031, 359 488; AKTIEBOLAGET KEROS 358 514, 358 515; SOPER und TERRELL 363 076. Auch hat man auf die älteren Versuche zur Darstellung fester Glühkörper zurückgegriffen; doch blieb hier jeder Erfolg aus. Siehe dazu *D. R. P.* betreffend feste Glühkörper; EPHRAIM 64737; SCHNEIDER 72202; ECKL 73173; ROSENTHAL 74758; KIESEWALTER 80190; LANGHANS 87731, 89813, 90246; STERLING CO. 97784; HELMECKE 114 745; LANGHANS 115 068, MEYER, CERVENKA & BERNT 121 842; SAUBERMANN 125 998; NIELSEN 127 596; LANGHANS 135 611; SAUBERMANN 150 065; V. UNRUH 210 588; MICHAUD und DELASSON 210 640, 212 061, 227 257; LAIGLE 216 871, 216 877, 219 640; BAGRACHOW 228 163, 243 741; CERVENKA 247 634.

Als Rohstoff für die Herstellung des Glühkörperschlauchs benutzte man anfänglich nur Baumwolle; später kamen noch Ramie, die Bastfaser des Chinagrases (Boehmeria nivea und tenacissima), und die Kunstseide hinzu. Während des Krieges mußte man sich mit anderen Garnen, wie Flachs, Leinen, Jute und Papier, behelfen, hat aber alle derartigen Ersatzmittel wieder aufgegeben.

Körper aus Baumwollgarn sintern in der Flamme sehr schnell und schnüren sich ein, ihre Lichtstärke nimmt in kurzer Zeit erheblich ab; sie werden heute nur noch in Amerika aus Gründen der Billigkeit hergestellt. Ramieglühkörper halten Form und Lichtstärke viel länger. Der maßgebende Unterschied liegt darin, daß die Ramiefaser dicker und länger als die Baumwollfaser ist und daß sich die Aschefasern beim Brennen nicht so stark ineinander verfilzen. Die Einzelfasern der Baumwolle sind 15—40 *mm* lang bei 16 μ Durchmesser; die Ramiefaser hat 10 *cm* Länge bei 32 μ Durchmesser. Die Abb. 273 und 274 zeigen die Unterschiede sehr deutlich an Glühkörperteilen, die bereits 300^h gebrannt hatten. Immerhin besitzt der Ramieglühkörper ebenso wie der aus Baumwolle eine geringe Elastizität, die mit der Brenndauer schließlich bis auf Null herabgeht.

Völlig abweichend hiervon ist das Verhalten der aus Kunstseide hergestellten Glühkörper, wie schon aus Abb. 275 hervorgeht. Während die gewachsene Faser ihre Zellen mit der Tränkflüssigkeit füllt, ohne sich sonst zu verändern, quillt die zellenfreie, kolloidale Kunstseide bis zum Doppelten ihres vorherigen Umfanges auf; die Aschefaser ähnelt einem gleichförmigen Draht.





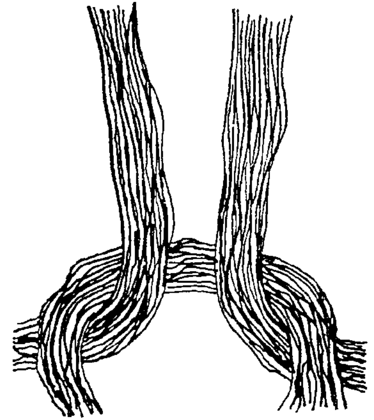


Abb. 273. Abb. 274.
Teile von Glühkörpern nach 300 Brennstunden aus Baumwolle. aus Ramie.

Abb. 275.
Teil eines Kunstseideglühkörpers nach 1000 Brennstunden.

Man stellt die Glühkörperschläuche sowohl aus einfachen als auch aus doppelten, dreifachen und aus doppelten verzwirnten Fäden her und bedient sich dabei des Strickens, Webens und (seltener) des Flechtens. Zum Stricken verwendet man die Rundstrickmaschine (CLAES und FLENTJE 1894). Das einfachste Gestricke (Abb. 276) ist gleichzeitig das gebräuchlichste. Seine Fäden überdecken sich nur so viel, wie unbedingt notwendig; daher liefert es die größte leuchtende Oberfläche und ist auch am haltbarsten. Bei Stehlichtglühkörpern strickt man denjenigen Teil, der den Kopf bilden soll, oft etwas engmaschiger; man versieht ihn mit „Patentkopf" (Abb. 277). Sehr gebräuchlich sind auch das sog. Duplexgestricke, das auf dem Bandstuhl hergestellte Batistgewebe und das Multifilgewebe.

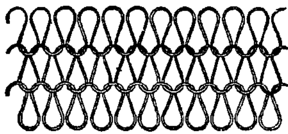


Abb. 276.
Einfaches Gestricke.

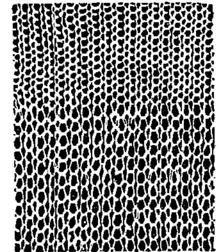


Abb. 277.
Einfaches Gestricke mit Patentkopf.

D. R. P. betreffend die Herstellung des Gewirkes: AUERGESELLSCHAFT 92423; DENAYROUZE 99761; SIEVERTS 110 818; LUX 119 241; SCHAUER 124 884; BALM, HILL & SONS 125 329; MEYER 128 917; BONJOUR 133 099; SCHOTTMANN 134 351; JANZ 134 663, 150 311; ROSS 138 223; OFFENBERG 139 166; D'HEUREUSE 145 580, 148 621; LANGHANS 148 405; GASGLÜHLICHT HAMBURG 173 514; VAN VRIESLAND 166 307; DRERUP 174 233; STREUBEL 175 479; BARTEL 179 017; VAN GELDERN 183 498; HUBER 192 208, 197 017, 197 639; KÖNIG 194 521; SECKEL 200 816; D'HEUREUSE 205 382; KRUSE und BREYSING 207 461; ROSS 209 119; MÜCKE & CO. 211 308; WAGNER 225 678; HEIMBURGER 226 779; OBERFELT & CO. 228 039; RENNER 235 997; BRAUN 240 749, 255 290; COHN 243 111; INTERNATIONALE GASGLÜHLICHT A.-G. 243 487; ROSENBAUM 254 816; ROHDE, KRAFT & HÖHLE 263 598; *Bamag* 274 266; FINK 274 330; FROWEIN und WIESCHER 289 741, BRESLAUER 312 177; MAYER 312 178, 312 166; AUERGESELLSCHAFT 312 577; AUERGESELLSCHAFT und DIAMANT 315 333.

Da die Pflanzenfaserstoffe stets Fette und aschebildende Stoffe enthalten, müssen die fertigen Schläuche erst gereinigt werden. Es werden die Fette mit heißer, verdünnter Natronlauge verseift; dann wäscht man mit Wasser und löst nun mit verdünnter Salzsäure die aschebildenden Stoffe, Kalk und Magnesia, heraus. Nach nochmaligem Waschen neutralisiert man mit Ammoniak und spült schließlich mit destilliertem Wasser gut nach. Der Aschegehalt des gewaschenen Schlauches soll nicht mehr als 0,02% betragen. Kunstseide wird schon als Garn von Asche befreit und braucht daher nicht gewaschen zu werden.

D. R. P. betreffend die Wäsche der Schläuche: AUERGESELLSCHAFT 306 621, 339 176.

Nach dem Waschen und Trocknen wird der Schlauch in passende Längen, Rohstrümpfe, geschnitten und genäht. Bei Stehlichtkörpern schlägt man das als

Kopf dienende Ende 2 *cm* breit um und näht es fest, oder man faßt es mit einem Tüllstreifen ein. Sind die Rohstrümpfe für Hängelicht bestimmt, so näht man sie auf einer Seite beutelartig zu; oft werden sie auch nur abgeschnürt. Kunstseideschlauch näht man erst nach der Tränkung.

D. R. P. betreffend Schneiden und Nähen der Rohstrümpfe: COHN 265 789, 266 021, 268 716, 286 083, 345 802, 391 358, 394 108; MÜLLER-BONNET 323 041.

Die genähten Rohstrümpfe werden mit dem Leuchtfluid getränkt, bestehend aus einer Lösung der Nitrate des Thoriums und Ceriums in destilliertem Wasser.

Für gewöhnliche Niederdruckkörper mischt man 99–99,2% Thoriumnitrat mit 1,0–0,8% Ceriumnitrat. Je höher der Cergehalt ist, umso gelber leuchten die Körper und umsomehr nimmt ihre Lichtstärke beim Dauerbrennen zu. Cerarme Glühkörper haben von vornherein eine hohe Lichtstärke, die jedoch schnell abnimmt. Auch die Garndicke und Stärke der Tränkung sind dabei zu beachten. Bei dünnem Garn und schwacher Tränkung kann man einen höheren Cerzusatz anwenden als bei dickem Garn und starker Tränkung. Körper für Preßgaslicht, besonders für Preßgashängelicht, können einen weit höheren Cerzusatz vertragen; bei den lichtstärksten geht man zweckmäßig bis auf 2,5 und 3,0%. Auch Kunstseidekörpern gibt man einen höheren Cergehalt. Das Fluid für Glühkörper aus Pflanzenfasern erhält stets einen Zusatz von Berylliumnitrat (Aluminium- und Magnesiumnitrat), die dem Aschegerüst größere Festigkeit verleihen.

Das Tränken nimmt man in flachen Glasschalen vor und richtet es so ein, daß die Flüssigkeit von dem Gewirke möglichst vollständig aufgenommen wird; denn den übrigbleibenden Rest kann man zur Darstellung guter Ware nicht mehr verwenden. Sind die Körper gut durchweicht, was man durch häufiges Umwenden und Drücken beschleunigt, so werden sie in Wringmaschinen nach Gewicht abgepreßt. Niederdruckkörper wiegt man derart aus, daß sie 8–9% Oxyd enthalten; bei Preßgaskörpern rechnet man 9–10%; Preßgasstehlichtkörper werden meist noch etwas schwerer gemacht. Nach dem Abpressen zieht man die Strümpfe über kegelförmige Gläser und trocknet sie bei 50–60°. Kunstseide wird im ganzen Schlauch getränkt uud in Porzellanzentrifugen so weit abgeschleudert, daß das trockene Gewirke 25–30% Oxyd enthält. Darauf spannt man den Schlauch über Glasdorne und läßt ihn trocknen. Allgemeingültige Angaben über die Zusammensetzung des Leuchtfluids und über die Größe der Beschwerung lassen sich nicht machen. Sie wechseln mit dem Gewirke und müssen von Fall zu Fall ausgeprobt werden.

Während die Baumwolle- und Ramiegewirke nach dem Tränken und Trocknen zum Abbrennen fertig gemacht werden können, erfordern die Kunstseidegewirke noch eine Nachbehandlung, da sie, lediglich mit den Nitraten getränkt, beim Abbrennen zerfallen würden. Es ist unbedingt notwendig, die Nitrate zuvor zu vernichten. Das hat zuerst PLAISSETTY erkannt und ihm dadurch Rechnung getragen, daß er den getränkten Schlauch mit Ammoniak behandelte. Später behandelte man mit Wasserstoffsuperoxyd und dann mit einem Gemisch von diesem und Ammoniak. In neuerer Zeit ist man dazu übergegangen, die Eigentümlichkeit der Kunstseide schon beim Tränken zu berücksichtigen, und benutzt als Leuchtfluid stark basische Lösungen oder solche, die unter Verwendung von Thoriumacetat hergestellt werden. Eine Nachbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ist aber auch dann erforderlich. An Stelle des Ammoniaks werden häufig organische Basen, z. B. Pyridin, im Gemisch mit Ammoniumcarbonat benutzt.

Siehe dazu die *D. R. P.* betreffend Kunstseideglühkörper: KNÖFLER 88556; PLAISSETTY 129 013, 135 534; BOULLIER 161 262; ALBRECHT 178 832, 188 427; PAWLIKOWSKI 236 159; BRUNO 247 045, 247 717, 247 940; MÜLLER 253 791; WIRTH 254 496; BERTELSMANN 260 933; CEROFIRM 269 643.

Da das Aschegerüst zu zart ist, um größerer Beanspruchung zu widerstehen, muß man diejenigen Stellen der Glühkörper, die zum Befestigen am Brenner dienen, besonders stark machen (härten oder fixieren). Sie werden zu dem Zweck mit einer Lösung von Tonerde- und Magnesiumnitrat, die man zweckmäßig stark färbt, bestrichen. Bei Stehlichtkörpern ist dies der umgelegte oder mit Tüll eingefaßte Kopfteil, bei Hängelichtkörpern das offene, zum Anbinden bestimmte Ende. Man trägt das Härtefluid mit Pinseln oder mit Maschinen auf und läßt darauf die Körper trocknen.

Nunmehr können sie endgültig fertig gemacht werden. Man legt das Kopfteil des Stehlichtglühkörpers in Falten, durchzieht es mit einem Asbestfaden und näht letzteren als Aufhängebügel über die Kopföffnung. Die Kopföffnung hält man bei Niederdruck- und kleinen Preßgaskörpern 10 *mm*, bei mittleren Preßgaskörpern 15 *mm* und bei großen 20 *mm* weit. Das gehärtete offene Ende der Hängelichtkörper

durchzieht man ebenfalls mit einem Asbestfaden und bindet es auf einen Tragring aus gebranntem Ton (Magnesiaring). Dieses Fertigmachen wird auch maschinell ausgeführt.

Als während des Krieges nicht genug Asbest zur Verfügung stand, stellte man die Aufhängebügel der Stehlichtglühkörper aus Metall (Eisen) her; zum Befestigen der Hängelichtkörper am Magnesiaring dienten keramische Massen.

Wegen der verschiedenen Verfahren siehe:

D. R. P. betreffend Herstellung des Kopfes bei Stehlichtglühkörpern: NORDMANN 132 094; RISTAU 137 582; NORD. AUERGESELLSCHAFT 171 201; SIRIUS 173 611; V. BÜLOW 173 327; SEVERIN 211 792; LANGHANS 215 854; ROBIN 233 765.

D. R. P. betreffend Herstellung des Kopfes bei Hängelichtglühkörpern: EXPORT 165 610; FISCHER 199 971, 235 388, 236 383; COHN 185 082, 278 189; SELAS 200 777, 207 629; BOEHR 203 128; FINCH 204 320; WERBER 242 169; GANTKE 283 701.

D. R. P. betreffend Befestigung der Hängelichtkörper am Tragring: RIEDINGER und BLAU 165 211; AUERGESELLSCHAFT 187 540, 206 896; WIEDERHOLD 197 211; NEUE KRAMERLICHT-GESELLSCHAFT 200 051; COHN 207 630; FRIEDEBERGER 212 009; KILLING 222 587; BERTELSMANN 223 019; MÜLLER 227 017; SKRIWAN 233 851; WOLF 236 040; STILL & CO. 236 115; BRIDGER 260 654; SCHEIDEGGER 270 378; AKTIEBOLAGET KEROS 315 725; HILLER 368 948; RODES 387 372; DIAMCO 417 264.

Die soweit fertigen Glühkörper bezeichnet man als Flachkörper. Diejenigen für Stehlicht verpackt man zu je 50—100 Stück in Pappkästen unter Zwischenlage von Pergamentpapier derart, daß die gehärteten Köpfe das übrige Gewebe nicht berühren. Bei den Hängelichtkörpern bewickelt man die Anbindestelle mit Papier und verpackt die Körper einzeln in flache, runde Pappschachteln.

Die flachen Glühkörper werden durch Veraschen und Härten gebrauchsfertig gemacht. Diese Arbeit nimmt man bei den meisten Arten in der Fabrik vor. Niederdruckhängelichtkörper kann man jedoch durch Anwenden größerer Maschenweiten und weiterer Schläuche so herrichten, daß sie sich am Gebrauchsbrenner abbrennen lassen. Derartige Glühkörper werden als Selbstformer bezeichnet. In neuerer Zeit stellt die AUERGESELLSCHAFT auch Selbstformer für stehendes Glühlicht her.

Siehe dazu *D. R. P.* betreffend Selbstformer: TERRELL 199 791; HARTALIN 203 467, 207 383, 213 700; A.-G. FÜR GASGLÜHLICHT 227 018; MICHL und KÄMPE 256 664; AUERGESELLSCHAFT 412 016.

Um solche Selbstformer abzubrennen, hängt man sie an den Gebrauchsbrenner, dessen Flamme zuvor gut eingestellt worden ist, auf, zündet die Flamme an und läßt sie brennen, bis die organische Faser völlig verkohlt ist. Dann löscht man das Gas, wartet, bis der Glühkörper weißgebrannt ist, und zündet das Gas wieder an, indem man die Flamme des Streichholzes das Gewebe berühren läßt, während man den Gashahn öffnet. Dann läßt man eine Weile brennen und hängt nunmehr die Gläser an den Brenner. Man kann auch die Flamme von vornherein dauernd brennen lassen; doch werden dann die Glühkörper kleiner. Preßgashängekörper brennt man stets am Gebrauchsbrenner ab, u. zw. von Anfang an mit voller Flamme ohne besondere Vorsichtsmaßregeln.

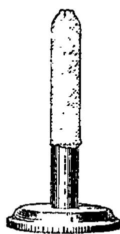


Abb. 278. Glühkörper auf dem Glättholz.

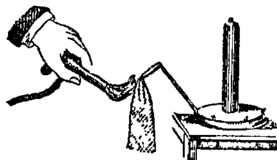


Abb. 279. Veraschen des Glühkörpers.

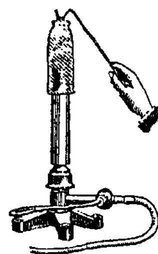


Abb. 280. Ausglühen des Aschegerüstes.

Stehlichtglühkörper werden meist in den Fabriken und oft auch in den Gaswerken für die Zwecke der öffentlichen Beleuchtung abgebrannt. Vor dem Abbrennen zieht man den Glühkörper über ein poliertes Formholz (Abb. 278), streicht ihn glatt und zieht ihn mit einem Haken von dem Holz ab. Dann zündet man ihn mit einer Bunsenflamme am Kopf an (Abb. 279) und läßt ihn von oben her abbrennen. Ist er völlig verascht, so wird er mit einer Preßgasflamme geformt und gehärtet (Abb. 280), wobei man den Kopf besonders scharf ausglüht. Je mehr Härtemittel (Beryll od. dgl.) der Glühkörper enthält, umso schneller wird er hart, doch ist das kein Vorteil; denn solche Glühkörper werden beim Dauer-

brennen sehr spröde. Am besten sind diejenigen Körper, die etwa 3' zur Härtung brauchen.

Hängelichtkörper zieht man nicht auf ein Glättholz auf, sondern hängt sie auf und führt die Preßgasflamme sofort von oben ein, so daß das Veraschen und Härten in einem Arbeitsgange geschehen. Sowohl zum Abbrennen der Stehlicht- wie der Hängelichtkörper wendet man meist Maschinen an, mittels deren bis 30 Körper und mehr auf einmal abgebrannt werden können. Bezüglich der verschiedenen Verfahren und Maschinen siehe:

D. R. P. betreffend das Abbrennen von Stehlichtkörpern: NEUE GASGLÜHLICHT A.-G. 88437; WASMUTH 158 654; OPPENHEIM & CO. 165 609; JANZ 164 497; TOEBS 167 051; SASS 174 367, 177 396; EXPORT 175 645, 181 766; HEIMBURGER 192 397, 237 355, 238 354, 239 522, 264 773; WEICHELT 193 694; SENSENSCHMIDT 193 693; MÜLLER & BONNET 244 406; BERTELSMANN 247 441.

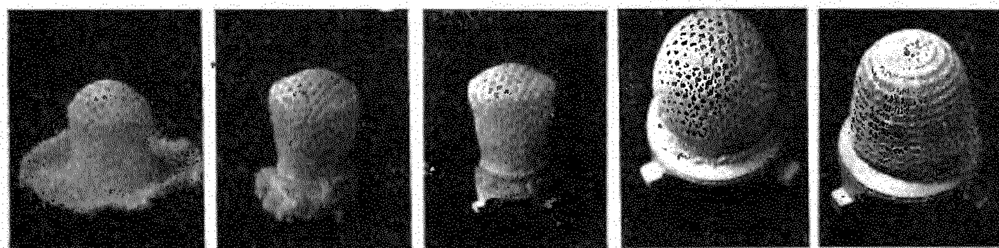
D. R. P. betreffend das Abbrennen von Hängelichtglühkörpern: KEITH & BLACKMAN 162 869; EXPORT 165 210; BERG 194 322, 198 767; STILL & SONS 243 689; MÜCKE & CO. 276 617; SEEMANN 335 812.

Nach dem Abbrennen werden die Glühkörper für den Versand mit einem schützenden Überzug aus Kollodium versehen. Den hierfür gebräuchlichen sog. Tauchlack stellt man durch Vermischen von Kollodium mit Ricinusöl und Campher her. Neuerdings löst man auch Kollodiumwolle in Alkohol und Amylacetat oder Aceton, um einen ätherfreien Tauchlack zu haben. Die Glühkörper werden am besten mit Hilfe eines Schraubentriebs langsam in den Tauchlack eingesenkt und ebenso langsam wieder herausgehoben. Dann trocknet man sie in gelinder Wärme. Ihr Überzug soll glänzend sein und auch die Maschen überspannen. Nach dem Kollodionieren setzt man die Stehlichtkörper auf kegelförmige Dorne und schneidet sie mittels eines Kreismessers unten gerade ab.

D. R. P. betreffend das Kollodionieren der Glühkörper: GOMESS 99616; HIRSCH 180 047; EISENMANN 192 666, 195 312, 195 313; MÜLLER & BONNET 246 464.

Schließlich werden die Glühkörper nach Weite und Gestalt sortiert und zum Versand verpackt. Für Stehlichtkörper benutzt man zylindrische Papphülsen, die oben und unten mit Wattebäuschen ausgelegt sind. Hängelichtkörper verpackt man derart, daß ihr Ring festliegt, und umgibt manchmal das Aschegerüst noch mit Watte.

D. R. P. betreffend Verpackung von Stehlichtkörpern: WASMUTH und STRECKER 189 445; KRAUSE 231 368; COMMINGS 258 285.



a *b* *c* *d* *e*

Abb. 281. *a—e* Herstellung eines spinnelosen Glühkörpers.

Die aus Schlauchstücken hergestellten Glühkörper für Hängelicht zeigen an der Wölbung die sog. Spinne, die durch das Zusammenziehen mit dem Asbestfaden zustande kommt. Diese Spinne gibt Anlaß zu Ungleichmäßigkeiten in der Leuchtdichte des strahlenden Körpers. Man stellt deshalb auch „spinnelose" Glühkörper her. Abb. 281 *a—d* zeigt die Entwicklung eines derartigen Glühkörpers. Das mit dem Fluid getränkte Gewebe wird über einen Dorn gepreßt (*a*), auf den Ring gebunden und zurecht geschnitten (*c*). Die weitere Behandlung entspricht der bei den gewöhnlichen Glühkörpern üblichen Methode. Schließlich sehen wir in (*d*)

den fertigen, kollodionierten Glühkörper. Der Abfall an Gewebe ist bei dieser Art von Körpern ziemlich groß. – In Abb. 281 *e* ist zum Vergleich ein Glühkörper für Hängelicht (mit Spinne) dargestellt. Diese beiden Arten von Glühkörpern mit einer Länge von etwa 20 *mm* eignen sich besonders gut für das heutige Stadtgas, das dank seinem Wassergasgehalt eine kurze schlanke Flamme liefert, deren Form sich die Glühkörper gut anpassen (s. auch Bd. **II**, 178).

D. R. P. betreffend spinnelose Glühkörper: KILLING 281 611, 282 217, 282 218, 282 219, 282 220, 293 750; s. auch: FINK 274 330; KILLING 308 032, 312 737; BURSTYN 356 687.

D. R. P. betreffend besondere Glühkörperformen: LANGHANS 256 847, 280 635; FREY 280 636; KIESEWALTER 340 750.

D. R. P. betreffend Verpackung von Hängelichtkörpern: MARTINI 209 641; KRAUSE 211 265, 240 305; BAUCHSPIESS 212 159; AUERGESELLSCHAFT 212 887, 218 129; OSANG & Co. 220 606; GÖTHLICH 222 494; GUTTMANN und MEYE 223 635, 251 903; BROWN 253 113.

Prüfung der Glühkörper erstreckt sich in erster Linie auf die Feststellung der Widerstandsfähigkeit und der Lichtstärke. Doch sind gewisse Fehler schon bei äußerlicher Betrachtung zu entdecken. Handelt es sich um Flachkörper, so muß man darauf achten, ob die Maschenreihen gerade verlaufen. Sind sie schief, so verziehen sich die Körper beim Abbrennen. Fehler und ausgesprungene Maschen im Gewirke bilden nachher Löcher. Sind die Kopföffnungen zu eng, so geben die Körper zu wenig Licht. Der aus Didymfarbe bestehende Stempel, den die meisten Glühkörper tragen, soll sich am unteren Rande befinden, da er die Lichtstrahlung beeinträchtigt. Hängelichtkörper stempelt man am besten gar nicht.

Beim Aufziehen und Veraschen sowie beim Härten muß die den Körpern gewöhnlich beigegebene Abbrennvorschrift genau beachtet werden. Reißen die Körper beim Aufziehen aufs Glättholz, so sind sie entweder zu alt, oder das Leuchtfluid war stark sauer. Treten beim Veraschen Löcher im Gewirke auf, so beweist das bei Pflanzenfaserkörpern, daß entweder der Rohschlauch ungenügend entfettet war oder daß die Glühkörper naß geworden sind. Bei Kunstseidekörpern deutet es auf unzureichende Umwandlung der Leuchtsalze hin.

Große Sorgfalt ist auf das Formen und Härten der veraschten Glühkörper zu verwenden. Die Gestalt der Körper soll zylindrisch bis schwach kegelförmig sein; vor allem darf der Kopf nicht aufgeblasen werden, so daß er weiter als der übrige Teil ist. Auch ist auf eine rein weiße Farbe der gehärteten Körper zu achten. Zeigt das Gewebe außer dem Stempel noch braune Stellen, so ist beim Stempeln unsauber verfahren worden.

Zur Prüfung auf Widerstandsfähigkeit drückt man den Körper in der hohlen Hand bis zur Mitte ein, er darf dabei keine Längsrisse oder Formveränderung nach der Entlastung zeigen. Hängt man einen Körper an einen Abbrennhaken, faßt das Gewebe am unteren Rande zwischen Zeige- und Mittelfinger und zieht nach unten, so muß der Körper dem Zerreißen einen wesentlichen Widerstand entgegensetzen und darf nicht am Kopf oder am Asbest reißen. Ebenso sollen Hängekörper nicht vom Ring abreißen. Die Stoßfestigkeit prüft man auf der Schüttelmaschine von DREHSCHMIDT (Abb. 282). Diese besteht aus einem gußeisernen Rahmen, in dem eine waagrechte und eine senkrechte Welle, jede mit einem Exzenter versehen, angebracht sind. Mittels einer Schnurscheibe und eines Kegelräderpaares werden beide Wellen gleichzeitig angetrieben. Auf dem waagrechten Exzenter ruht eine seitlich leicht verschiebbare Fallstange, die einen Teller und auf diesem einen Brenner oder bei Hängelicht einen Glühkörperhalter trägt. Die Fallstange ist mit einer Dämpfungsfeder, die Führungsstange mit einer Arbeitsfeder versehen. Da die beiden Exzenter um 90° gegeneinander versetzt sind, wird beim Drehen der Teller nacheinander fallen gelassen und zur Seite gestoßen; der Glühkörper erhält also erst einen senkrechten, dann einen waagrechten Stoß. Man wendet bei Stehlichtkörpern 120, bei Hängelichtkörpern 60 Umdrehungen in der Minute an und zählt die Stöße bis zum Bruch, d. h. bis der Körper rundherum abgerissen oder längs aufgeschlitzt ist. Das Drehen der Scheibe nimmt man zweckmäßig mittels eines Motors vor; die Umdrehungszahl bis zum Bruch liest man an einem Zählwerk ab. Das Schütteln nimmt man mit je 5 Glühkörpern, u. zw. nach 0, 1, 100, 300 und 600 Brennstunden vor. Bei Kunstseidekörpern kann man bis zu 1000 Brennstunden gehen.

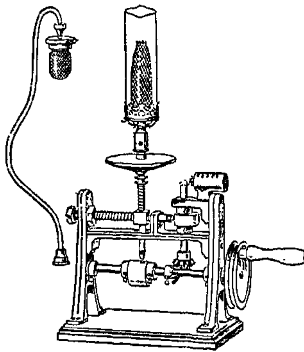


Abb. 282. Schüttelmaschine von DREHSCHMIDT.

Die Lichtstärke bestimmt man mittels des Photometers (s. d. Bd. **II**, 169), u. zw. nur auf solchen Brennern, für die die Glühkörper bestimmt sind. Je 5 Glühkörper werden nach 1, 100, 300 und 600 Brennstunden gemessen unter gleichzeitiger Messung des Gasverbrauchs und des Gasdrucks. Es ist unbedingt notwendig, alle Glühkörper gleicher Art auf demselben Brenner mit demselben Zylinder und derselben Düse zu messen. Ist ein bestimmter Gasverbrauch vorgeschrieben, so muß man bei Stehlichtbrennern die Aufhängehöhe verändern, um die günstigste für jede Glühkörperart zu finden. Man läßt in jedem einzelnen Fall den Brenner 10′ brennen und mißt von 4 Seiten.

Kollodionierte Glühkörper sollen ebenso wie die abgebrannten Flachkörper eine tadellose Form haben und um etwa 1 *mm* weiter als der Brennerkopf sein. Nach dem Herausbrennen des Überzugs dürfen sie keine Risse, wie sie leicht beim Beschneiden und Verpacken entstehen, aufweisen (Trockenrisse). Auch dürfen die Körper selbstredend keine Löcher haben. Im übrigen werden

sie wie Flachkörper untersucht. Ihre Lichtstärke ist stets etwas geringer als die der entsprechenden Flachkörper, da das Kollodium nie ganz aschefrei ist.

Statistik. Über die Erzeugung der Glühkörper, ihre Ein- und Ausfuhr gibt die folgende, die deutschen Verhältnisse betreffende Übersicht Auskunft:

Jahr	Hergestellt	Eingeführt	Ausgeführt
1921	54 323 000 Stück	5 000 Stück	21 235 000 Stück
1922	63 354 000 „	500 „	34 730 000 „
1923	46 804 774 „	4 486 „	35 047 962 „
1924	45 658 395 „	1 700 „	29 120 672 „
1925	51 723 700 „	36 000 „	37 704 000 „
1926	34 966 000 „	48 000 „	18 590 000 „
1927	37 035 000 „	8 000 „	18 934 000 „
1928	34 716 000 „	35 000 „	17 761 000 „

Literatur: CASTELLANI, Das Gasglühlicht. Wien 1901. – BÖHM, Die Fabrikation der Glühkörper. Halle 1910. – BERTELSMANN, Lehrbuch der Leuchtgasverwendung, Bd. II. Stuttgart 1911. – *Journ. f. Gasbel.* **1911**, 165 (BRUNO); 434 (MÜLLER); 938 (NASS); 1207 (BÖHM); **1912**, 1157, 410 (WIRTH); 268 (SILBERMANN); 1236 (GULBRANDSEN); **1913**, 989 (BERTELSMANN); **1914**, 489 KILLING); **1921**, 60, 236 (GEISEL). – *Gas- und Wasserfach* **1922**, 24; **1925**, 438 (GUMPERZ); **1927**, 873 (EWEST). – *Chemische Ind.* **1913**, 84 (BERTELSMANN). – *Ztschr. angew. Chem.* **1913**, 808 (STERN).

W. Bertelsmann und *F. Schuster.*

Gasmanometer dienen zur Bestimmung des Druckes von Gasen, u. zw. sowohl des absoluten wie des Unterschiedes von der umgebenden Atmosphäre. Man unterscheidet Flüssigkeitsmanometer und Metallmanometer.

Flüssigkeitsmanometer. Sie zerfallen 1. in feststehende Rohre mit verschiebbarer Flüssigkeitssäule und 2. in feststehende Flüssigkeitssäulen mit verschiebbaren Rohren.

1. Die Manometer mit feststehenden Rohren und beweglicher Flüssigkeit bestehen in der einfachsten Form (Abb. 283) aus einem U-förmigen Rohr, dessen unterer Teil mit einer Absperrflüssigkeit angefüllt ist. Wird der eine Schenkel mit dem betreffenden Gase verbunden, während der andere mit der Luft in Verbindung steht, so gibt der Höhenunterschied unter Berücksichtigung des *spez. Gew.* der Flüssigkeit den Druckunterschied oder, was dasselbe ist, den Über- oder den Unterdruck an. Wird auch der zweite Schenkel mit einem Gase verbunden, z. B. mit einer anderweitigen Entnahmequelle des gleichen Gases, so erhält man den Druckunterschied beider Prüfstellen. Die Schenkel weisen im oberen Teil oft eine Erweiterung oder Drosselung, ev. auch im unteren Teil eine Drosselung auf, damit bei plötzlichen Druckstößen oder bei Überdruck die Flüssigkeit sich nur allmählich verschiebt und im Manometer zurückgehalten wird. Dem gleichen Zweck dienen Einschalthähne, d. s. Zweiwegehähne, und Doppeleinschalthähne, d. s. Vierwegehähne, bei denen die Manometer vor dem Anschalten der Meßleitungen mit der Luft in Verbindung stehen. Da die Flüssigkeitsverschiebung sich in beiden Schenkeln bemerkbar macht, muß sich auch die Differenzmessung auf beide Schenkel erstrecken. Daher wird zur Vereinfachung der Ablesung, besonders für technische Zwecke, der eine Schenkel so weit gemacht, daß seine Niveauveränderung unberücksichtigt bleiben kann (Abb. 283). Man erhält so einschenklige Manometer, deren vollkommene Genauigkeit durch einfache Korrektur erzielt wird. Bei genügend großem Grundgefäß kann man eine größere Zahl von Schenkeln hiermit verbinden und eine gute Übersicht über miteinander im Zusammenhang stehende Messungen gewinnen. Zu beachten ist ferner das Verhalten der Manometerflüssigkeit gegenüber der Gefäßwandung, das, durch die Capillarität beeinflußt, sich in Elevation (Wasser) oder Depression (Quecksilber) äußert. Der Capillaritätsfehler hebt sich auf, wenn beide Schenkel gleichen Durchmesser besitzen. Bei verschiedenen Durchmessern ergibt

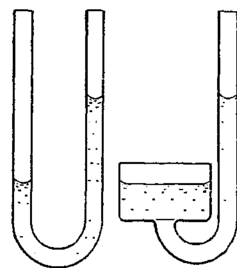


Abb. 283. U-förmiges einschenkliges Manometer.

sich der Nullpunkt der Skala aus der Ruhestellung der Flüssigkeit. Selbstverständlich muß die Flüssigkeit beider Schenkel die gleiche Beschaffenheit haben und frei von Luftbläschen sein. Sind die beiden Schenkel des Manometers zentrisch angeordnet (Abb. 284), taucht also das innere Rohr in das äußere Gefäß ein, so spricht man von *Eintauchmanometern*, auch von *einschenkligen Manometern*, wenn die Ablesung nur an dem einen Rohr erfolgt. Die Ablesung geschieht durch die durchsichtige Wandung hindurch; bei undurchsichtigen Rohren wird Schwimmer- oder Gewichtsübertragung verwendet, oder der Auftrieb eines Tauchkörpers wird gemessen oder das Manometer mit einer Waage verbunden und deren Ausschlag als Maß für die Flüssigkeitsverschiebung betrachtet. Besonders bewährt hat sich die hydrostatische Ringwaage von HARTMANN & BRAUN. Bei ihr wird in einem trommelartigen Ringkörper, der durch eine Trennwand in 2 Hälften geteilt ist, das Niveau der Flüssigkeit durch die beiden Meßleitungen beeinflußt. Die Niveauveränderung bringt einen Ausschlag der auf Schneiden ruhenden Trommel hervor, der unmittelbar auf einer Skala zur Anzeige kommt. Bei Übertragung von Geschwindigkeiten wird eine Kurvenscheibe eingeschaltet (Bd. **III**, 545, Abb. 159).

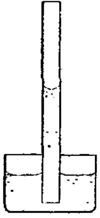


Abb. 284. Eintauchmanometer.

Die Genauigkeit der Ablesung wird bei Glasrohren durch Spiegelhinterfläche erhöht. Für wissenschaftliche Zwecke bedient man sich des Meniskus-Fernrohres, für technische Zwecke meist eines Nonius. Die Manometerflüssigkeit richtet sich nach dem zu messenden Druck und der Beschaffenheit des Gases. Für geringe Drücke verwendet man Äther, Alkohol, Benzin, Benzol, Toluol, Anilin, Öl, Wasser, Salzlösungen, Säuren, Alkalien und färbt diese Flüssigkeiten oft der besseren Deutlichkeit wegen, für höhere Drücke meist Quecksilber, welches einem besonderen Reinigungsprozeß unterworfen wird, damit es die normale Capillarität aufweist und nicht an der Wandung haftet. Bei sehr hohen Drücken liest man die Quecksilbersäulenhöhe in dem verbreiterten Schenkel ab oder berechnet den Druck aus der Zusammenpressung eines mit Quecksilber abgeschlossenen Gasvolumens. Bei ganz geringen Drücken, z. B. Bruchteilen *mm-WS.*, läßt sich die Verschiebung der Flüssigkeitssäule mit Schräg- ja mitunter Waagrechtstellung der Schenkel vergrößern. Hierauf beruht z. B. das Mikromanometer von KRELL, bestehend aus einem niedrigen zylindrischen Gefäß mit seitlich angesetztem, fast waagerecht liegendem Ableserohr, das mit Alkohol gefüllt ist. Zur Vergrößerung des Meßbereichs erteilt FUESS dem Ableserohr eine gewisse Beweglichkeit, indem er seine Neigung an einer Skala feststellt. Auch läßt sich bei starrer Verbindung des Ableserohres mit dem Grundgefäß Verstellung ermöglichen, wenn dieses eine kugelförmige Gestalt erhält und etwa bis zur Mitte angefüllt wird.

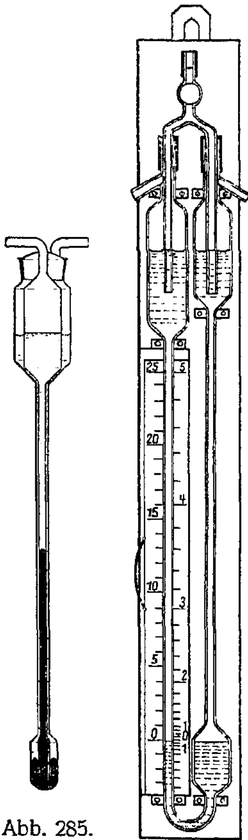


Abb. 285. Differentialmanometer nach KÖNIG.

Abb. 286. Zugmesser nach RABE.

Einen anderen Weg schlägt SEGER vor, indem er zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten von fast dem gleichen *spez. Gew.* in einem Manometer unterbringt, dessen obere Teile eine beträchtliche Erweiterung erhalten, und die in dem engen Schenkel erfolgende Verschiebung der Trennungsschicht beobachtet. Diese Verschiebung entspricht dem Verhältnis der Erweiterung zum engen Schenkel unter Berücksichtigung des Verhältnisses der *spez. Gew.* beider Flüssigkeiten. Eine weitere

Verbesserung hat KÖNIG (*D. R. P.* 48807) in seinem Differentialmanometer durch zentrische Anordnung beider Manometerschenkel geschaffen (Abb. 285), da hierbei geringe Veränderungen der senkrechten Aufstellung keinen wesentlichen Einfluß auf die Anzeige haben. Diese Apparate sind aber sehr empfindlich gegen plötzliche Überdrücke sowie gegen Temperaturveränderungen. Daher hat RABE einseitig wirkende Drosselventile und Rohrerweiterungen eingeführt sowie die Temperaturveränderungen durch besondere Anordnungen kompensiert (*D. R. P.* 327 795). Abb. 286 zeigt den hauptsächlich für Zugmesser verwendeten Apparat. Er besitzt eine untere und zwei obere Erweiterungen. Die schwerere Flüssigkeit nimmt nur den unteren Teil ein, während die leichtere auf beide Schenkel durch einen Heber verteilt wird. Hierdurch ist ohne die sonst übliche umständliche Umpipettierung der Nullpunkt jederzeit einzustellen, wenn die Meßleitungen durch die obenerwähnten Einschalthähne abgeschlossen werden. Dies ist besonders wichtig, wenn es sich um Druckdifferenzmessungen von Bruchteilen von Millimetern handelt, wo bereits geringe Abweichungen große Fehler bedeuten.

Soll der absolute Druck gemessen werden, also unabhängig von dem der *Atm.*, so wird der Meßschenkel oberhalb der Flüssigkeit geschlossen und die Flüssigkeitssäule so lang gemacht, daß sie von dem zu messenden Gasdruck getragen wird. Das Manometer für Messung des Atmosphärendruckes nennt man Barometer (Abb. 287).

Als Füllflüssigkeit wird Quecksilber von besonderer Reinheit benutzt. Die Ablesung kann oben oder unten erfolgen, natürlich unter Berücksichtigung der Höhendifferenz beider, bzw. wenn der eine Schenkel genügend weit genommen wird, unter Vernachlässigung des anderen. Oberhalb der Quecksilbersaule bildet sich ein Vakuum, dessen Größe mit dem Atmosphärendruck wechselt. Die Temperatur des Quecksilbers ist zu berücksichtigen bzw. die damit in Verbindung stehende Änderung des *spez. Gew.*



Abb. 287. Barometer.

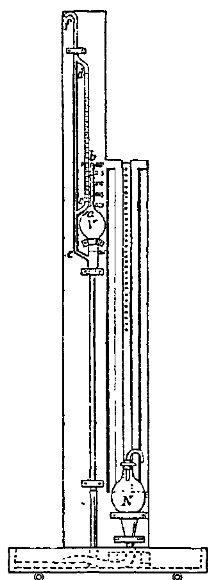


Abb. 288. MAC LEODsches Manometer.

Für Vakuummessungen wird der eine Schenkel verkürzt, um den Apparat handlicher zu machen. Bei einer besonderen Kombination kann man das Verhältnis des abgelesenen Luftdruckes gegenüber dem vorhandenen direkt ablesen. Man nennt diese Apparate Baro-Vakuummeter.

Ganz geringe absolute Drücke können mit Quecksilberverschiebungen nicht mehr gemessen werden. Leichtere Flüssigkeiten bringen durch Gasabsorption und Dampfbildung Ungenauigkeiten hervor. Das Manometer von MAC LEOD (Phil. Mag. 48, 110 [1874]), E. L. BALY und W. RAMSAY (ebendort 38, 314 [1894]) beruht auf dem Prinzip, daß ein größeres, unter dem betreffenden Gasdruck stehendes Gefäß mittels Quecksilbers abgesperrt und sein Inhalt auf ein kleines Volumen zusammengepreßt wird. Abb. 288[1] gibt eine Ausführung von GEORG W. A. KAHLBAUM wieder.

Das Manometer (Abb. 288) besteht aus dem Gefäß *V*, dessen unterer Stutzen durch ein Rohr *ef* mit dem betreffenden Druckraum in Verbindung steht. Oben setzt sich an den Raum *V* eine oben geschlossene Capillare *a b* an, der eine genau gleiche *c d* als Umleitung des Rohres *ef* entspricht. Durch Anheben der Niveaukugel *N* wird mittels des aufsteigenden Quecksilbers das Rohr *ef* abgesperrt und der Kugelinhalt *V* in die Capillare *a b* übergeführt, während das Quecksilber gleichzeitig im Capillarrohr *c d* ansteigt. Bezeichnet *V* das Volumen der Kugel *V*, *v* das Volumen der in der Capillare *a b* eingeschlossenen Gasblase und *d* den Niveauunterschied des Quecksilbers in *c d* und

[1] KURT ARNDT, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik, 1915, S. 213, Abb. 203.

a b, so ist nach dem BOYLEschen Gesetz der Gasdruck $x = d \cdot \frac{v}{V}$. Wenn also z. B. $V = 500\ cm^3$, $v = 0{,}01\ cm^3$, $d = 5{,}3\ mm$ ist, so ergibt sich $x = 5{,}3 \cdot \frac{0{,}01}{500} = 0{,}000106$ *mm Hg*. Hierzu ist noch die Dampfspannung des Quecksilbers bei der betreffenden Temperatur, z. B. bei 20° 0,0015 *mm* zuzuzählen. Da Feuchtigkeit die Messung beeinflußt, muß der Apparat sorgfältig getrocknet sein. Die äußerste Grenze ist etwa 0,0001 *mm Hg*. Doch gibt das Manometer, wie ersichtlich, keine direkte Anzeige, sondern erfordert jedesmalige Manipulationen, was umständlich ist.

Demgegenüber bedeutet das *D. R. P.* 286 621 (*AEG*) eine große Vereinfachung, da es direkte Anzeige ermöglicht. Nach diesem Patent wird auf elektrischem Wege eine mit Flügeln besetzte Scheibe auf eine bestimmte Umdrehungszahl gebracht und möglichst nahe, aber nicht in Berührung mit ihr, eine zweite Scheibe an einem Faden aufgehängt und der Raum mit dem Vakuum verbunden. Infolgedessen wird die zweite Scheibe in dem Maße verdreht, wie in ihr noch Gasreste vorhanden sind. Das Vakuum kann mittels dieses Apparates bis auf 0,0000001 *mm Hg* gemessen werden. PIRANI benutzt die Erwärmung eines Metallfadens im Vakuumraum als Maß. Die Wärmeableitung wird umso geringer, je größer das Vakuum ist. SIEMENS & HALSKE (*D. R. P.* 202 524) und HERAEUS (*D. R. P.* 295 259) verwenden die Dehnung des Metallfadens im Vakuumraum. F. KRAFFT und H. WEILANDT (*B.* 29, 1320 [1896]) bedienen sich des Kathodenlichtes zur Vakuumbestimmung, da dessen Bildung und Gestalt von einem ganz bestimmten Vakuum abhängt.

2. Manometer mit feststehender Flüssigkeitssäule und beweglichem Rohr beruhen darauf, daß das Rohr entsprechend dem Druck oberhalb der Sperrflüssigkeit seinen Auftrieb ändert, wenn es geschlossen ist. Hierzu kann man jede Gasometerglocke rechnen, die mit Gas wechselnden Druckes verbunden ist. Die Stellung der Gasometerglocke hängt hierbei von der Gewichtsveränderung ab, die durch die Eintauchtiefe bedingt ist, und wird durch ein entsprechendes Gegengewicht beeinflußt. W. DÜRR und A. CUSTODIS haben ein Dasymeter (Abb. 289) nach diesem Prinzip konstruiert, das große Verbreitung gefunden hat. Sie benutzen eine auf einer Waage angeordnete Tauchglocke, deren Eintauchtiefe auf ein Zeigerwerk übertragen wird, das ev. mit einer Registriervorrichtung verbunden ist. Die „HYDRO" APPARATEBAUANSTALT, Düsseldorf, liest die Eintauchtiefe direkt an einer Glocke ab, welche frei beweglich über einer Flüssigkeit schwebt und mit Kompensationseinrichtungen versehen ist. Hierdurch kann eine sehr große Empfindlichkeit erzielt werden, falls die Reibung der beweglichen Teile ferngehalten wird.

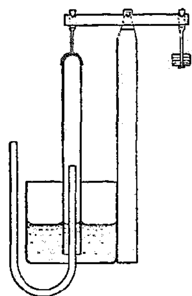


Abb. 289. Dasymeter von DÜRR und CUSTODIS.

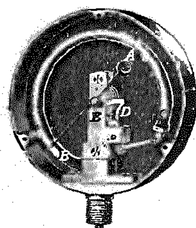


Abb. 290. Röhrenfedermanometer von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP, Hannover.

Metallmanometer zerfallen in 1. Röhrenfedermanometer und 2. Plattenfedermanometer.

1. Die Röhrenfedermanometer werden gekennzeichnet (Abb. 290) durch ein gekrümmtes elastisches Rohr *A* von länglichem Querschnitt, dessen eines Ende *B* festgehalten wird, während das freie *C* durch Hebelübertragung *D* mit einem Zeigerwerk *E* in Verbindung steht. Die Röhrenfeder *A* — auch BOURDON-Feder genannt — hat die Eigenschaft, sich entsprechend dem auf ihren Hohlraum ausgeübten Druck zu strecken. Da jedoch die Streckung nur sehr gering ist, falls nicht sehr dünne Metallwände genommen werden, diese aber ihre Elastizität nicht lange gleichmäßig behalten, muß die Bewegung durch Hebelwerk vergrößert werden. Die hiermit verknüpften Fehlerquellen sind durch besonderes Ausführungsmaterial und Präzisionsarbeit zum größten Teil beseitigt worden; immerhin weisen die Metallmanometer nicht die gleiche Genauigkeit und vor allen Dingen nicht die Empfindlichkeit wie

die Flüssigkeitsmanometer auf; aber sie haben vor diesen den großen Vorteil der Dauerhaftigkeit, noch dazu, wenn sie vor Erwärmung und Erschütterung, auch vor plötzlichen Stößen geschützt werden. Immerhin müssen sie von Zeit zu Zeit nachgeprüft und bei besonders genauen Messungen ständig kontrolliert werden. Die Federkraft des Metallrohrs wird von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP (Abb. 291) durch eine beigeordnete Stahlspannung *D* erhöht; hierdurch wird das Manometer auch gegen Überanstrengung und Stöße unempfindlich gemacht. Ferner hängen sie die Röhrenfeder auf — sonst ist sie stehend angeordnet —, damit sich in ihr ein Wassersack bildet, der schonend wirkt. Drücke über 50 *Atm.* werden mit Stahlrohrfedern gemessen. Röhrenfedermanometer eignen sich besonders für Kontroll- und Differenzmessungen, da die Röhrenfedern zentrisch zueinander angebracht werden können, so daß die Zeigerangaben unmittelbar nebeneinander liegen. Bei Druckdifferenzmessungen wird z. B. von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP auf einem Zifferblatt die Druckdifferenz direkt abgelesen, während die beiden Messungen einzeln für sich kenntlich sind. Die Skala wird zentrisch wie beim Uhrzifferblatt oder exzentrisch wie beim Voltmeter gezeichnet. Erstere Anordnung ist einfacher, letztere übersichtlicher. Besondere, meist verstellbare Marken oder elektrische Kontakte sollen das Überschreiten des Druckmaximums oder Druckminimums verhüten.

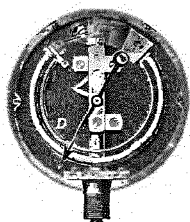


Abb. 291. ROSENKRANZ-Manometer mit Stahlspannung und hängender Röhrenfeder.

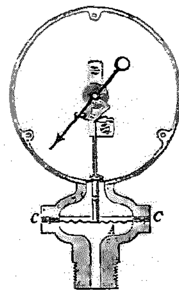


Abb. 292. Plattenfeder-Manometer von DREYER, ROSENKRANZ & DROOP, Hannover.

2. Plattenfedermanometer (Abb. 292) besitzen eine elastische Platte *A* mit zentrischen, wellenförmigen Erhebungen und Vertiefungen, die, an ihrer Peripherie festgeklemmt, ihre Durchbiegung auf ein Zeigerwerk übermittelt. Die Stahlfederplatte wird gegen Rost durch ein versilbertes Kupferblech geschützt. DREYER, ROSENKRANZ & DROOP sichern sie gegen Verziehen durch Aufnietung auf einen schmiedeeisernen Ring *C*, der in der Abbildung sichtbar ist.

Die Metallmanometer werden durch besondere Schutzvorrichtungen gegen plötzliche Stöße und Erschütterungen gesichert. Dies sind Hohlräume mit Einlagen, die dem hindurchtretenden Gase einen mehr oder weniger komplizierten Weg vorschreiben. So wendet man enge Rohrstücke, Siebe, Scheiben mit möglichst weit voneinander gebohrten Löchern, poröse Körper, Eintauchgefäße u. s. w. an. Zur Verhütung des Zurückschnellens des Zeigers beim plötzlichen Druckabfall werden nicht völlig dicht schließende Rückschlagventile eingeschaltet. Die allmähliche Veränderung der Elastizität der Federmaterialien macht es erforderlich, von Zeit zu Zeit die Manometer daraufhin zu prüfen, ob die Skala die richtige Anzeige ergibt. Hierzu wird ein Ventil in die Verbindungsleitung eingeschaltet, das das Manometer von der Leitung abschließt und bei einer gewissen Stellung den Druckraum mit der Außenluft in Verbindung setzt. Hierfür dienen meist Dreiwegehähne, Nullhähne genannt. Soll mit dem Manometer der absolute Druck gemessen werden, so wird ein luftleer gemachter, mit Plattenfeder abgeschlossener Raum benutzt und die Plattenfederstellung für die Anzeige eines Zeigers benutzt. Zur Vergrößerung der Anzeige werden oft mehrere Plattenfederräume übereinander angeordnet; man erhält damit eine Verdopplung bzw. Vervielfachung der Federausbiegung. Die nach diesem Prinzip konstruierten Aneroidbarometer eignen sich besonders gut für Registrierapparate. Natürlich können auch die anderen Metallmanometer mit solchen Apparaten verbunden werden, deren Konstruktionsbeschreibung hier zu weit führen würde. Es soll nur darauf hingewiesen werden, daß die Registrierapparate in Verbindung mit Manometer nicht nur den jeweiligen Druck aufzeichnen, sondern auch

die Zeit und den zeitlichen Verlauf der Druckkurve kenntlich machen, was bei Kochern, hydraulischen Pressen u. s. w. zur Kontrolle der Fabrikation von äußerster Wichtigkeit ist.

Die *Verwendung* der Manometer erstreckt sich auf viele Zweige der chemischen Technik. Neben den Dampfkesseln und Druckkesseln sind Pumpen, Gebläse, Ventilatoren, Feuerungen, Trocknungen, hydraulische Pressen, komprimierte und flüssige Gase zu nennen, bei deren Herstellung und Benutzung Manometer unentbehrlich sind, u. zw. nicht nur zur rationellen Durchführung der Betriebe, sondern auch zur rechtzeitigen Erkennung gefahrdrohender Drucküberschreitung. Sie dienen ferner zur Ermittlung des Unterdrucks und des Vakuums sowie des Luftdrucks. Infolge der engen Leitung, die zwischen dem Manometer und dem Druckraum durchaus genügt, eignet sich das Manometer auch zur Fernanzeige, z. B. von Flüssigkeitshöhen in Behältern, die ober- oder unterhalb des Beobachtungsstandes angebracht sind. Hierbei wird in den Behälter eine unten offene Glocke versenkt und der auf ihren Luftraum ausgeübte Druck gemessen. Die Manometer dienen auch für Gasgeschwindigkeitsmessungen, wenn sie die Druckverhältnisse verschiedener Entnahmestellen anzeigen. Es ist leider nicht möglich, auf alle Verwendungsarten noch näher einzugehen.

Literatur: BLOCK, Messen und Wägen. **1928**. – EBERT, Quecksilberfreie Druckmesser aus Glas. „Glas und Apparat" **1929**, 105. – ESTERMANN, Meßinstrumente für Hochvakuum. „Die Meßtechnik" **1926**, 215. – FABER, Mikromanometer-Untersuchungen. „Die Meßtechnik" **1929**, 123. – LEHR, Rechnungsgrundlagen und Prüfmethoden bei der Konstruktion des ASKANIA-Preßluftmessers. „Die Meßtechnik" **1926**, 252. – H. PRESSER, Das Preisausschreiben des Reichskohlenrates für einen im Grubenbetriebe brauchbaren Druckluftmesser. „Glückauf" **1926**, Nr. 4. – STACH, Ein neues Druckluftmesserverfahren. „Glückauf" **1924**, Nr. 14. – WOHLFAHRT, Technische Druckmessungen. Archiv für Wärmewirtschaft **1925**, 189. *H. Rabe.*

Gasmasken s. Schutzmasken.

Gasmesser, auch Gaszähler genannt, dienen zur Volumenbestimmung des eine Leitung durchströmenden Gases. Sie unterscheiden sich von den Gasgeschwindigkeitsmessern (Bd. V, 548), welche nur die jeweilige Geschwindigkeit angeben, und von den Dampfmessern (Bd. **III**, 537); doch wird auch deren Prinzip mitverwendet, wie weiter unten besprochen wird. Die Gasmesser haben sich besonders in der Leuchtgasindustrie entwickelt, worauf öfter Bezug genommen wird. Man unterscheidet diskontinuierliche und kontinuierliche Gasmesser.

Die diskontinuierlichen Gasmesser sind in der einfachsten Art Gasometer (Gasbehälter), d. s. in Wasser oder eine andere Sperrflüssigkeit eintauchende Glocken, meist aus Eisenblech, die mit Gaszu- und -abführung verbunden sind. Aus der Grundfläche der Glocken und ihrem Abstande von der Sperrflüssigkeit ergibt sich der Inhalt, natürlich unter Korrektion durch Druck, Temperatur und Feuchtigkeit; jedoch kommen die Gasometer als Volumenmesser nicht in Frage, da sie mit zu großen Fehlern behaftet sind.

Auch wenn nämlich die Glocke durch seitliche Rollen und Gestänge gut geführt ist, kommen Stauungen beim Heben und Senken vor; der Innendruck ändert sich mit der Eintauchtiefe gemäß dem ARCHIMEDESschen Prinzip, und die Temperatur ist besonders bei ungeschützten Glocken niemals gleichmäßig verteilt, also eine Mitteltemperatur nicht herstellbar. Dazu kommt noch, daß die Glocken meist in einzelne Horizontalringe unterteilt werden, die, wenn auch unter sich hydraulisch abgeschlossen, doch stark veränderliche Drucke ergeben, und endlich der Umstand, daß Messungen nur während des Hebens oder Senkens möglich sind, aber nicht, wenn gleichzeitig Zu- und Abströmung erfolgt. Der hydraulische Verschluß, welcher in der kalten Jahreszeit Veranlassung zu Störung ergeben kann, wird mitunter durch elastische Abdichtung der nebeneinander gleitenden Teile unter Verwendung von Ölen ersetzt. Auch der Einbau in geschlossene Räume bietet einen Schutz gegen die Witterung.

Tatsächlich dienen die Gasbehälter nicht zur Messung, sondern nur zur Aufbewahrung des erzeugten Gases bei der Leuchtgasherstellung; dagegen werden sie oftmals für technische Gase auch zum Messen verwendet, falls mehrere Gasbehälter, die abwechselnd gefüllt oder geleert werden, aufgestellt sind. Kleinere Gasbehälterglocken werden unter der Bezeichnung Kubizierapparate zur genauen Gasmessung verwendet.

In Größen von 300–1500 *l* Inhalt werden sie nach Vorschrift der Normaleichungskommission aus einem mit verbleitem Eisenblech genieteten Wasserbehälter hergestellt, in den eine aus Zinkblech angefertigte Glocke eintaucht, die zur bequemen Führung oben und unten mit Führungsrollen versehen ist. Die Glocke hängt an einer GALLschen Gelenkkette, die über 2 Scheibenräder läuft und durch ein Gewicht gespannt ist. Durch Veränderung desselben mittels Belastungsplatten läßt sich eine ganz bestimmte Spannung der im Glockenraum eingeschlossenen Luft herstellen. Vorschrift ist 40 *mm WS* während der Dauer der Messung. Um hierbei den Fehler der Eintauchtiefe auszuschalten, wird die GALLsche Kette so schwer genommen, daß sie den Auftrieb ausgleicht. Besondere Kugellager der Scheibenräder sichern den vollständig gleichmäßigen Gang aller beweglichen Teile. Luftzu- und abführung erfolgen vom Boden aus; im Abführungsrohr ist eine Hahnarmatur angebracht, die beim Anheben der Glocke die Luft eintreten läßt, ferner einen Druckmesser enthält und endlich einen Dichtigkeitsprüfer mit Hilfe einer Umleitung, die den Durchtritt selbst geringer Luftmengen anzeigt. Das Anfüllen geschieht mittels einer Winde, falls kein Ventilator hierfür zur Verfügung steht. Die Temperatur läßt sich durch Thermometer beobachten, die Stellung der Glocke an einem genauen Maßstabe. Der Kubizierapparat ist gewöhnlich mit einem Wasserspeisegefäß verbunden, das die Temperatur des Prüfraums besitzt. Die Eichung des Kubizierapparates selbst erfolgt durch einen Meßkolben, d. i. ein genau gemessenes Gefäß bestimmten Inhalts, z. B. von 100 *l*, das, mit dem Kubizierapparat verbunden, seinen Inhalt durch Wasserverdrängung an diesen abgibt und damit dessen Höhenstellung beeinflußt. KROMSCHRÖDER, Osnabrück, benutzt als Eichkolben eine Wippe, bestehend aus 2 Kolben von je 100 *l* Inhalt, die mit Zahnstange und Kurbel geradlinig auf und abgeführt werden und abwechselnd mit der äußeren Luft oder mit der im Kubizierapparat befindlichen Luft verbunden werden. Die Teilung des Kubizierapparates erfolgt also in Abständen von 100 zu 100 *l* und wird dann noch unterteilt.

Der Kubizierapparat dient zum Eichen von Gasmessern für die Leuchtgasfabrikation, indem ihre Angaben mit seiner Stellung verglichen werden. Auch wird er, wenn auch meist in einfacherer Ausführung, für Laboratorien benutzt, um kleinere Gasmengen festzustellen. Die Fehlerquellen, die mit der Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit zusammenhängen, werden durch geeignete Flüssigkeiten, für Glasapparaturen auch durch Quecksilber, ausgeschaltet. Natürlich ist für wissenschaftlich genaue Messungen auch der absolute Druck zu berücksichtigen.

Die bereits beim Eichen des Kubizierapparates erwähnte Methode der Verdrängung eines abgemessenen Volumens durch Flüssigkeit wird bei nicht zu großen Gasmengen mit Vorteil verwendet, indem man vollkommen dichte Gefäße mit Wasser anfüllt und dann das betreffende Gas durch Wasserabfluß ansaugen läßt oder das eingeführte Gas durch Wasserzufluß verdrängt. Natürlich setzt diese Meßart konstante Temperaturen sowie die Berücksichtigung der Gasabsorption voraus; man arbeitet daher häufig mit gesättigten Flüssigkeiten anstatt mit reinem Wasser oder mit solchen, die keine Absorption hervorrufen. Auch Schutzschichten, wie Öl, die übrigens auch bei den Gasometerglocken verwendet werden, kommen in Betracht.

Will man den Einfluß von Flüssigkeiten ganz ausschalten, so kann man starkwandig gebaute Gefäße verwenden, die unter entsprechendem Überdruck mit dem zu messenden Gase angefüllt werden. Da nach dem MARIOTTEschen Prinzip die Gasmenge umgekehrt proportional dem absoluten Druck ist, enthält z. B. ein unter 10 *Atm.* absolutem Druck stehender Behälter die 10fache Menge des unter dem gewöhnlichen Druck stehenden. Man kann daher allein durch Beobachtung des Druckes den Inhalt bestimmen bzw. bei Vergleich der Drucke vorher und nachher die entnommene Gasmenge. Man macht von dieser Messungsart besonders Gebrauch bei der Arbeit mit hochgespannten Gasen, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, während natürlich verflüssigte Gase, wie schweflige Säure, Ammoniak, Kohlensäure, solange sie nicht völlig vergast sind, keine Druckänderung ergeben. Bei ihnen kann man aber gerade so wie bei den komprimierten Gasen die Gewichtsänderung des Behälters als Maß benutzen. Natürlich kann man auch durch direkte Beobachtung des Inhalts, z. B. durch Standröhren, oder durch physikalische Bestimmungen der Flüssigkeitshöhen, z. B. durch elektrische, einen sicheren Schluß auf die Entnahme des wieder in Gas verwandelten Inhalts ziehen, wovon z. B. bei Standgefäßen von schwefliger Säure, Ammoniak u. s. w. gern Gebrauch gemacht wird.

Die kontinuierlichen Gasmesser werden in 2 Gruppen geteilt, in die nassen und die trockenen. Bei den nassen Gasmessern dient eine Flüssigkeit zur

Absperrung der einzelnen Meßräume voneinander. Die Art und Weise der Messung läßt sich am besten an Hand der Abb. 293 verfolgen, die die übrigens schon längst aufgegebene Konstruktion von MALAM (1819) darstellt.

Der Gasmesser besteht aus einem mit Wasser gefüllten Kasten, der mit einem Deckel überdeckt ist. In ihm dreht sich die ringförmige Trommel *T*, die aus 4 Meßkammern *I–IV* besteht, die von einem Kreuz getragen werden und durch ihre Anordnung die konzentrische Innentrommel *V* bilden. Die Meßkammern sind an der Vorder- und Rückseite geschlossen, überdecken einander mit ihren zylindrischen Wänden und grenzen einander gegenseitig ab mit den schrägen Wänden *S*. Sie besitzen die Eintrittsschlitze *1* und die Austrittsschlitze *2*. Das Gas tritt oberhalb der Welle durch ein in die Kammer *V* hineinragendes, feststehendes, gebogenes Rohr *K* ein (für den Eintritt von *K* und für das Lager der Welle ist der Kreisausschnitt *k* vorgesehen) und entweicht durch einen in der Abbildung nicht gezeichneten Austrittsstutzen, der sich auf der Mitte des Deckels befindet. Wie durch die Pfeile angedeutet wird, tritt das Gas aus *K* durch den Schlitz *1* in die Meßkammer *I*, drängt die Absperrflüssigkeit durch den Schlitz *2* zurück und bringt daher die Kammer *I* zum Drehen in der durch den Pfeil *3* gekennzeichneten Richtung. Gleichzeitig wird durch das Aufsteigen der Sperrflüssigkeit in der Kammer *II* durch den Schlitz *1* der Gasinhalt durch den Austrittsschlitz *2* nach außen befördert und die Kammer *II* entleert. Denkt man sich zum weiteren Verständnis des Ganzen die Achse mit einem Berührungskreis *h* umgeben, der den Abstand der Flüssigkeitsoberfläche von der Achse zum Radius hat, und an diesen Kreis *h* Tangenten gelegt, entsprechend der voranschreitenden Drehung der Meßkammern *I–IV*, so kann man sich die einzelnen Phasen verständlich machen, wenn man oberhalb der Tangenten den Gasraum, unterhalb den Flüssigkeitsraum annimmt. Bei Drehung um 90° z. B. füllt sich die Kammer *IV*, während sich *I* entleert. Wie man sieht, ist ständig eine Kammer zur Füllung bereit, während eine oder zwei Kammern sich leeren. Jedenfalls kann bei keiner Kammerstellung das Gas unmittelbar von *K* nach außen entweichen.

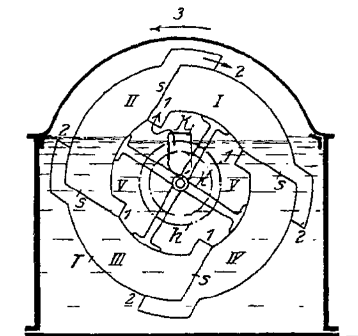


Abb. 293. MALAM-Trommel. (Aus Handbuch der Gastechnik.)

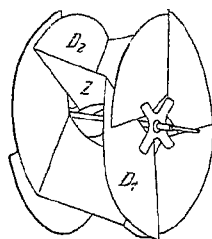


Abb. 294. CROSLEY-Trommel.

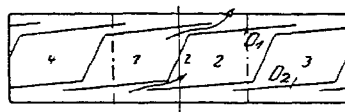


Abb. 295. Wirkungsweise der CROSLEY-Trommel.

Die MALAM-Meßtrommel ist heute durch die CROSLEY-Trommel ersetzt worden, die in Abb. 294 dargestellt ist.

Sie besteht aus 4 schräg stehenden radialen Wänden *Z*, an welche sich die teilweise einander überdeckenden Stirnflächen D_1 D_2 anschließen. Das Ganze ist mit einem hier nicht gezeichneten zylindrischen Mantel umkleidet und an der Eintrittsseite durch eine Kugelkappe mit Innenöffnung abgeschlossen, während die Stirnflächen der Hinterseite frei bleiben. Durch die Kugelkappe ragt das Gaseintrittsrohr hindurch, das gleichzeitig den Überlauf für die Füllflüssigkeit bildet. Die durch die Stirnflächen gebildeten Schlitze dienen als Ein- und Ausströmungsöffnungen für das Gas. Abb. 295 veranschaulicht die Wirkungsweise des CROSLEY-Gasmessers, wobei der senkrechte Mittenstrich die Achse und die schrägen Striche eine Trommelabwicklung darstellen. Die beiden punktierten seitlichen Striche stellen die Grenzen des Wasserspiegels dar, u. zw. so, daß der mittlere Teil außerhalb, der äußere Teil innerhalb der Sperrflüssigkeit liegt. Die Kugelkappe, die zur Bildung einer Vorkammer dient, ist der besseren Deutlichkeit wegen auch hier nicht gezeichnet worden. Wie man sieht, strömt das Gas in die Kammer *2* ein, während die Kammer *1* sich entleert. Bei weiterer Drehung in der Pfeilrichtung wird der Eingangsschlitz der Kammer *2* geschlossen, aber der von Kammer *3* geöffnet, während der Ausgangsschlitz der Kammer *1* noch etwas geöffnet bleibt. In diesem Augenblick arbeiten also die Kammern *1* und *3* zusammen, bis der Ausgangsschlitz von Kammer *1* sich schließt und von Kammer *2* sich öffnet. Dann wiederholt sich der Vorgang für die Kammern *2* und *3*. Es tritt somit eine ständige Drehung der einzelnen Kammern ein, gebildet durch die Druckdifferenz der Ein- und Austrittsseite, aber auch abhängig von der Reibung der beweglichen Teile des Gasmessers, vor allen Dingen zwischen der Flüssigkeit und den Wänden. Man neigt daher die Zwischenwände unter einem Winkel von 70° gegen die Trommelachse, wie in Abb. 295 sichtbar ist.

Abb. 296 und 297 zeigen die meist gebräuchliche Ausführung des nassen Gasmessers, wie er z. B. von BESSIN & Co., Berlin, hergestellt wird, 296 im senkrechten Achsenschnitt und 297 senkrecht dazu durch den „Brustkasten".

Der Gasmesser ruht auf kräftigen Füßen, die ihm eine genau waagrechte Lage geben. Sie tragen das Trommelgehäuse *b*; sämtliche Teile sind aus bestem, glanzverzinntem Holzkohlenblech, oft mit Bleizusatz, wofür jetzt meist verbleites Blech genommen wird, hergestellt; in dem Gehäuse

dreht sich die Achse *t* mit den Meßkammern *m* und der in Abb. 296 deutlich sichtbaren Kugelkappe für den Gaseintritt *k*. Die Pfeile zeigen an, wie das Gas die Eintritts- und Austrittsschlitze der Meßkammern durchströmt und dem Austrittsstutzen *a* zueilt. Vorgelegt ist dem Gasmesser der Brustkasten (Abb. 297) mit dem Gaseintritt *e*, dem Bogen-T-Stück *k* neben der Achse und dem Zählwerk *Z*. Dieses wird durch Schneckengetriebe *V R* betätigt und überträgt die Trommelumdrehungen auf die Zifferblätter *Z*, die in m^3 das 10-, 100- u. s. w. fache davon angeben, während ein besonderer Indexzeiger die einzelnen *l* anzeigt. Leicht ablesbar sind Sprungziffern. Münzgasmesser oder Gasautomaten sind Gasmesser mit Münzeneinwurf. Die Höhe des Flüssigkeits-

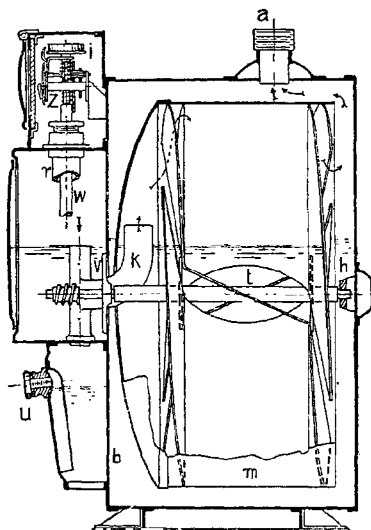


Abb. 296. Schnitt durch den Gasmesser von BESSIN & Co., Berlin.

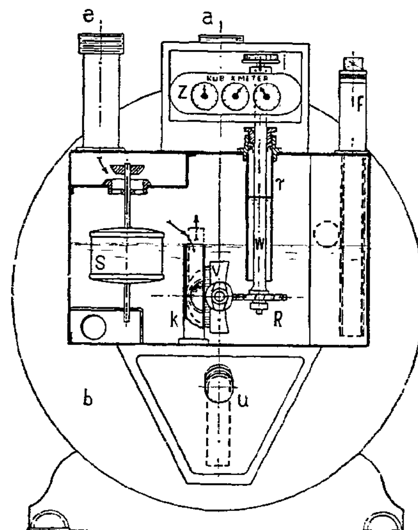


Abb. 297. Schnitt durch den Gasmesser von BESSIN & Co., Berlin.

standes wird durch das Rohr *k* bestimmt, das einen Überlauf zum unteren Teil mit Abzapföffnung *u* enthält. Die Füllung erfolgt durch das Rohr *f*. Sollte im Lauf der Zeit das Flüssigkeitsniveau in den Meßtrommeln und damit natürlich auch im Brustkasten zu tief sinken, was mit Verlusten für die Leuchtgasfabriken gleichbedeutend ist – man sagt: „die Gasuhr geht nach" –, so tritt der Schwimmer *S* in Wirksamkeit, der den Gaszutritt absperrt und den Gasabnehmer zwingt, die normale Füllung zu veranlassen. Die Wasserverschlußhöhe ist auf 100 *mm WS* eingerichtet; bei Acetylenmessern wird sie sogar auf 200 *mm WS* erhöht, was bei BESSIN durch mehrere hintereinander angeordnete Verschlüsse erreicht wird. Für noch höhere Drucke, bei denen auch das Gehäuse verstärkt werden muß, werden besondere Konstruktionen verwendet. Bei Motorgasmessern, bei denen starke Druckschwankungen vorkommen, ja sogar das Gas periodisch angesaugt wird, wird der Schwimmer *S* ganz fortgelassen, dagegen die Füllhöhe durch ein besonderes Standrohr beobachtet.

Die Größe des Gasmessers richtet sich nicht nach dem mittleren, sondern nach dem Höchstverbrauch. Man rechnet im Anschluß an die früheren Leuchtflammen für jede einen stündlichen Verbrauch von 150 *l* und bezeichnet daher mit einem 5flammigen Gasmesser einen solchen mit 750 *l*/Stunden. Dieser Typus ist der gebräuchlichste im Haushalt. Die stündliche Umdrehungszahl ist etwa 100; sie steigt bei den kleinsten Gasmessern von 450 *l*/Stunden auf 120 und sinkt bei den ganz großen von z. B. 2000 m^3/Stunden auf 80, bei 4000 m^3/Stunden auf 60 Umdrehungen. Soll der Durchgang vergrößert werden, so ergeben die schrägen, unter einem Winkel von 70^0 gegen die Trommelachse liegenden Zwischenwände eine beträchtliche Erhöhung des Widerstandes und demgemäß einen größeren Druckunterschied.

Jeder Gasmesser enthält die Bezeichnung *J* und *V*; *J* ist der Inhalt einer Trommelumdrehung und *V* der höchst zulässige Stundendurchlaß in *l* bzw. m^3. Der Widerstand in *mm WS* beträgt gewöhnlich 4 *mm*; die großen Stationsgasmesser kommen aber bis zu 20 *mm WS*. Steigerung der Durchlaufmenge ist stets mit Vergrößerung des Druckverlustes verknüpft; aber auch die Ungenauigkeit steigt hiermit an. Immerhin werden 30% Steigerung vielfach als noch zulässig bezeichnet, wenn auch nur bei vorübergehendem Gebrauch. Eine ständige Fehlerquelle bedeutet die Temperaturveränderung, doch macht $2^3/_4{}^0$ Abweichung vom Normalen nur 1% Fehler aus, während eichamtlich 2% gestattet sind. Die Schrägstellung der Achse der Meßtrommel macht erst bei 10% Neigung, also in praxi nicht vorkommend, 3,5% Fehler aus.

Der größte Fehler kann durch Niveausenkung der Füllflüssigkeit entstehen, da hierdurch die Meßräume vergrößert werden, aber die Vergrößerung nicht zur Anzeige kommt. Man hat daher Schöpfvorrichtungen angebracht, die bei jeder Trommelumdrehung etwas Wasser einem Vorratsbehälter entnehmen und den Überschuß ständig zum Überlauf zurückführen. So wird z. B. von BESSIN & Co., Berlin, durch die Trommelachse eine Kurbel betätigt, die ein Schöpfrohr aus einem Vorratsgefäß ständig etwas Wasser schöpfen läßt. Der in Abb. 297 gezeigte Schwimmer *S* bewegt sich dann in dem Vorratsbehälter, welcher 4 *l* Wasservorrat enthält. Bei den ebenfalls mit CROSLEY-Trommeln versehenen Stationsgasmessern sorgt man für ständige Zuführung von Wasser und Abführung des Überschusses durch einen KINGschen Überlauf, der in ähnlicher Weise konstruiert ist wie der Überlauf beim kontinuierlich gespeisten Wasserbade. Bei den Hausgasmessern würde diese Methode besondere Wasserzu- und -ableitung erfordern.

Ohne bewegliche Teile und daher mit geringerem Aufwand von Arbeit, d. h. Druckwiderstand, arbeiten die Injektionsgasmesser der SOC. INDUSTRIELLE DES COMPTEURS in Paris, wie sie von BESSIN & Co., Berlin, und von SCHIRMER, RICHTER & Co., Leipzig, hergestellt werden. Die Meßtrommel enthält an ihrer Peripherie kleine Schöpfgefäße, die bei der Drehung kleine Gasmengen unter das Füllwasser tauchen und an ein Sammelgefäß abgeben. Aus diesem fördert das Gas vermöge seines Druckes auf ein in der Füllung stehendes Steigrohr bei jeder Trommeldrehung ein kleines Quantum Wasser in den Trommelfüllraum, während der Überschuß zurückläuft. Ein Schwimmer bewegt sich wieder im Vorratsbehälter, zeigt also durch Verschluß des Eintrittsventils den beginnenden Wassermangel im Vorratsraum an.

Die selbsttätigen Wasserschöpfer bilden eine große Entlastung des Gaswerks, dem sie die stete Genauigkeit der Messung des verabfolgten Gases gewährleisten. Einen anderen Weg stellen die Trommeln mit Rückmessung nach WARNER und COWAN dar. Sie gehen von dem Gedanken aus, daß die Niveausenkung wettgemacht wird durch Anfügung eines zweiten Gasmessers, der einen Teil des bereits durch den Messer hindurchgegangenen Gases zurückmißt. Die zweite Trommel ist daher an der Austrittsseite befestigt und hat etwa $^2/_3$ Tiefe der Haupttrommel. Hierdurch wird jeder Niveaufehler gutgemacht durch den Rückmesser; doch tritt eine Druckvermehrung von etwa 1 *mm* ein.

Den gleichen Effekt hat man versucht durch Ersatz des Wassers durch andere Flüssigkeiten zu errreichen. So wird von ESSMANN nach *D. R. P.* 425 564 dem Wasser 5—20% eines Öles vom *spez. Gew.* 0,911 zugesetzt, das aus amerikanischen Erdölraffinaten gewonnen und durch Alkalien und Alkohol wasserlöslich gemacht wird (Lessmannol). Das Produkt emulgiert mit Wasser selbsttätig, ohne Anwendung mechanischer Hilfsmittel und kann einfach in das Wasser geschüttet werden. Durch den Zusatz werden die Lager geschmiert und der Druckverlust vermindert. Ferner werden, speziell um das Einfrieren zu verhüten, Zusätze von Äthylenglykol, Glycerin, Chlorcalcium, Calcidum, d. i. eine Lösung von Kalk in Calciumchlorid, also Calciumoxychlorid, gegeben, doch haben die Zusätze von Salzen meist mehr geschadet als genützt (ALBRECHT, Die Ursachen der vorzeitigen Zerstörungen nasser Gasmesser und deren Verhütung, *Journ. f. Gasbel.* **1903**).

Es steigt z. B. der Druckwiderstand von Glycerin, *spez. Gew.* 1,14, von 4 *mm* auf 12 *mm* beim *spez. Gew.* 1,23. Calciumchlorid und Magnesiumchlorid greifen selbst in säurefreier Lösung mit Ammoniakspuren des Gases die Metallteile, selbst Britanniametall, an. Besser bewährt haben sich Ölfüllungen, namentlich das sog. Transformatorenöl, womit z. B. die Gasmesser der Firma VESTA, Berlin, gefüllt werden. Es ist ein Mineralöl vom *spez. Gew.* 0,83—0,84 und noch bei —30° flüssig. Da der Druckverlust des Gases bei Anwendung von Öl wesentlich größer ist als bei Wasser, muß die Trommel aus dünnem Blech hergestellt und auf einer dünnen Stahlachse gelagert werden, was unbedenklich geschehen kann, da diese Teile bei Anwendung des neutralen Öles nicht anrosten. Außerdem ist eine besondere Justiervorrichtung vorgesehen, nämlich neben dem Gaseinleitungsrohr *k* (Abb. 296) noch ein etwas niedrigeres Rohr, das bei plötzlich auftretenden Überdrucken, z. B. beim Öffnen des Haupthahnes, die Füllflüssigkeit nach unten abführt. Ferner wird Wert darauf gelegt, die zum Zählwerk führende senkrechte Welle nicht durch Flüssigkeitsverschluß, wie sonst üblich (Abb. 297), sondern durch eine lange Stopfbüchse gegen die Gaskammer abzuschließen, damit bei höherem Druck das Zählwerk gegen Eintritt von Flüssigkeit gesichert bleibt.

Falls es auf besonders genaue Ausführung ankommt, genügt nicht die Eichung mittels des Kubizierapparates, vielmehr muß auf den Meßkolben von möglichst

nicht über 20 l Inhalt zurückgegriffen werden. Man kann so bei den exakt gearbeiteten Kontrollgasmessern die Einjustierung mit ± 0% Genauigkeit erhalten. Für Prüfgasmesser mit Meßtrommeln aus Britanniametall sehen BESSIN & Co. zwei horizontal liegende Zifferblätter vor, die für jeden Versuch auf Null eingestellt werden können und die Ablesung von 0,5 l Gas ermöglichen.

Die Experimentiergasmesser, auch Versuchsgasmesser genannt, haben gewöhnlich 5 l Trommelinhalt, d. h. eine Trommeldrehung entspricht 5 l, doch gibt die Unterteilung noch je 10 cm^3 an, während bis zu 10 m^3 registriert werden. Man hat sogar Ausführungen bis zu $1^2/_3$ l abwärts. Diese Gasmesser dienen namentlich für chemische und physikalische Untersuchungen des Gases. Noch weiter ausgebildet ist der Versuchsgasmesser von JULIUS PINTSCH durch Verbindung der Meßscheiben durch einen Abschlußhahn. Es kann so z. B. eine genau bestimmte Gasmenge von 352 l für eine analytische Untersuchung, wie Bestimmung des Ammoniak-, Cyan- oder Naphthalingehalts u. s. w., eingestellt werden.

Eine Verwendungsart des nassen Gasmessers soll hier noch erwähnt werden, nämlich die proportionale Zumischung von Luft zum Leuchtgas behufs Regenerierung der Reinigungsmasse. Hierfür wird der Stationsgasmesser (s. später) mit einem nassen Gasmesser derart gekuppelt, daß etwa 1—2% des durch den Stationsgasmesser hindurchstreichenden Gases an Luft zugeführt wird. Die Luft wird mittels eines Ventilators angesaugt, und durch einen geeigneten Flüssigkeitsverschluß wird gleichzeitig verhütet, daß Leuchtgas zurücktreten kann. Auch mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Gasmesser der nassen Bauart dazu verwendet werden, Luftgas durch Überleiten von Luft über leicht verdunstende Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Zu diesem Zwecke wird die Meßtrommel durch ein Gewicht in Drehung versetzt, saugt dadurch Außenluft an und versetzt sie unter einen bestimmten gleichmäßigen Druck; gleichzeitig wird aber ein Schöpfwerk betätigt, das die angesaugte Luft mit genau entprechenden Mengen der Kohlenwasserstoffe in innige Berührung bringt. Somit entsteht unabhängig von dem jeweiligem Bedarf eine stets gleichmäßige carburierte Kohlenwasserstoff-Luft-Mischung.

Die trockenen Gasmesser bestehen im wesentlichen aus dem Gehäuse, den Meßkammern, der Steuerung und dem Zählwerk, u. zw. meist 2 Kammern mit beweglicher Wand, deren Füllung und Entleerung durch das unter Druck stehende Gas selbsttätig erfolgt, wobei die hin und her gehende Bewegung der Wände zum Antrieb des Zählwerkes und der Steuerung des Ein- und Auslasses des Gases dient. Man kann auch bereits mit einer einzigen Kammer messen, wenn das Gas abwechselnd in die Kammer und in den Raum außerhalb der Kammer gefüllt wird, also abwechselnd auf beide Seiten der beweglichen Wand einwirkt. Zur Umsteuerung des Gases dienen Flachschieber mit quadratischem oder rechteckigem, auch rhomboedrischem Durchtritt und Schieber mit gekrümmten Dichtungsflächen, wie Hahndrehschieber. Die Zahl der Umschaltungen beträgt in der Stunde 100—150. Sie kann wesentlich vermehrt werden, wenn der Widerstand der aufeinander gleitenden Teile verringert und der Gasweg besonders an den Übergangsstellen verbreitert wird. Hierdurch kann die Zahl der Schaltungen auf das 4- bis 5fache erhöht werden. Noch geringeren Widerstand erzielen BAUMGARTEN & SOHN durch direkte Übertragung von den Lederbälgen aus unter Vermeidung von Stopfbüchen. Der Ersatz der Schieber durch Ventile scheint sich jetzt allgemeiner anzubahnen.

Bei den ASKANIA-WERKEN erfolgt die Ventilbetätigung durch eine Membran, die auf ein Kippspannwerk arbeitet, welches die Ventile schnell öffnet und schließt. Alle Getriebeteile sind leicht gehalten und die Wege kurz. Hierdurch wird geringe Massenbeschleunigung und leiser Gang erreicht. Die ELSTER-WERKE wollen den Betrieb eines Gasmessers vollkommen druckverlustfrei machen, indem sie eine eingebaute Uhrfeder auf den Messer antreibend wirken lassen und so den mit dem Antrieb des Schaltwerkes verknüpften Druckverlust aufheben. Sehr wesentlich ist auch die dauernde Geschmeidigkeit der Membran. Sie wird für Hochleistungsgasmesser aus ostindischem Bastardleder hergestellt, welches eine besondere Gerbung

durchgemacht hat und mit einem Spezialöl getränkt wird. Die Wandstärke ist etwa 1 *mm*. Die Befestigung der Membran auf der beweglichen Wand geschieht durch Einklemmung und Verschraubung. Lötung veranlaßt Brüchigkeit. Bei den Ventilen erfolgt die Abdichtung durch Belegung mit weichem Leder. In Abb. 298–300 ist ein trockener Gasmesser in der Ausführung von KROMSCHRÖDER, Osnabrück, dargestellt.

Das Gehäuse trägt seitlich das Eingangsrohr *a* und das Ausgangsrohr *b*; es wird in etwa $^2/_3$ Höhe durch eine Horizontalwand *S* in 2 Teile zerlegt, wovon der untere durch die Wand *M* wiederum geteilt wird, während vom oberen Teil ein besonderer Raum *R* gasdicht abgetrennt wird. In *R* befindet sich die Steuerung, in den unteren Teilhälften die Meßkammern, die durch Schlitze in der Wand *S* mit dem Raum *R* verbunden sind. Die Schlitze liegen zu je 3 parallel nebeneinander, u. zw. führen die mittleren Schlitze zu den Kanälen *d*, die mit der Gasausströmung in Verbindung stehen, während die seitlichen Schlitze mit den beiden Abteilungen des Messers verbunden sind. Unter der Scheidewand *S* führt der Gaszuführungskanal a_1, der vom Eingangsrohr *a* herkommt und durch die Öffung *c* in den Vorraum *R* mündet. Die Meßkammern werden durch die Gehäusewände, die Horizontalwand *S*, die Vertikalwand *M* und durch 2 bewegliche Ledermembranen abgegrenzt. Letztere werden durch die Drähte *q* parallel geführt. Man hat also die äußeren Meßkammern *K* und K_1 und die inneren *J* und J_1. Die Steuerung wird durch die Schieberventile *V* und *H* bewirkt, die über den 6 Schlitzen auf der Horizontalwand *S* hin und her gleiten, u. zw. von der Achse W_1 aus, die von den Wellen *p* und p_1 betätigt wird. Diese erhalten nämlich durch die Fahnen der Membranen eine hin und her gehende Drehung, die durch die Arme *1* und *3* sowie durch die Gelenkstangen *2* und *4* die Achse W_1 und damit die Kurbel *K* in Drehung versetzen. Eine damit verbundene Schnecke *s* überträgt diese Drehung mittels der Welle W_2 auf das Zählwerk. Die Sperrung *X* verhindert die Rückwärtsdrehung. Die Messung wirkt in der Weise, daß das Gas, aus *c* in den Raum *R* übertretend, in diejenige Meßkammer gelangt, deren Schlitz durch den Schieber freigelegt wird. In Abb. 299 ist dies die Meßkammer *K*, die sich durch Rechtsbewegung der Membran mit Gas anfüllt, während gleichzeitig sich die Meßkammer *J* durch den Schlitz in den Abzugkanal *d* entleert. Gleichzeitig tritt aber eine Verschiebung des Schiebers ein bis zum toten Punkt. In diesem Augenblick tritt der Schieber der rechten beiden Meßkammern J_1 und K_1 in Wirksamkeit, so daß ständig die Meßkammern sich füllen und leeren.

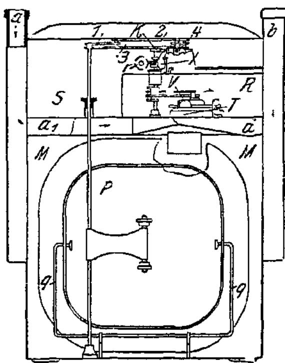


Abb. 298. Trockener Gasmesser von G. KROMSCHRÖDER, Osnabrück.

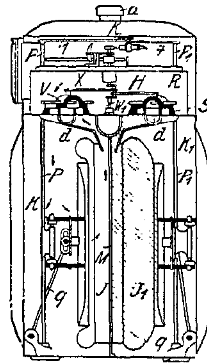


Abb. 299. Trockener Gasmesser von G. KROMSCHRÖDER, Osnabrück.

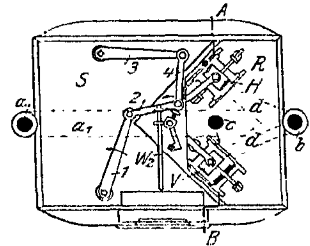


Abb. 300. Trockener Gasmesser von G. KROMSCHRÖDER, Osnabrück.

Der soeben beschriebenen Ausführung von G. KROMSCHRÖDER, Osnabrück, sind die Konstruktionen von SCHIRMER, RICHTER & CO., Leipzig, und der CENTRAL-WERKSTATT DESSAU ähnlich, während BESSIN & CO., Berlin, an Stelle der Flachschieber einen Hahndrehschieber verwendet. Etwas andere Anordnung der Flachschieber ergibt die Konstruktion von S. ELSTER, Berlin. Sie liegen in einer Achse, während die Meßkammern aus unveränderlich bleibenden metallenen Wänden hergestellt sind, an die sich auch die nicht überdeckten geschmeidigen Membranflächen durch den Druck des Gases dicht anlegen und hier ihre festen Widerlager finden. Hierdurch bleibt der Inhalt der auf Spezialmaschinen genau hergestellten Meßkammern stets gleich groß, so daß die Durchgangsmengen richtig angezeigt werden müssen.

PINTSCH führt einen Hochleistungsgasmesser mit nur einer Membrankammer aus. Das Gas wird abwechselnd auf die beiden Seiten der Membran geleitet durch 2 Ventilteller, welche in ihren Endstellungen mittels Federn die Ventile sprungartig umstellen und hierdurch sehr einfach und zuverlässig wirken. Die sprunghafte Umschaltung ist mit einer geringen Druckänderung verbunden; jedoch bleibt diese durchaus im Bereich des Meßfehlers. Durch die Dämpfung der Ventilbetätigung wird fast vollständige Geräuschlosigkeit erreicht.

Nach einer Aufstellung von BESSIN & CO. (*Gas- und Wasserfach* **1929**, 557) überschreitet die Jahresproduktion 1928 370 000 Stück bei den trockenen Gasmessern, während die nassen Gasmesser auf etwa 7000 Stück zurückgegangen sind. Vielleicht trägt hierzu der Umstand bei, daß die trockenen Gasmesser heute meist als Hochleistungsmesser gebaut werden, also der 5-Flammen-Messer etwa den 5fachen Durchgang gibt, während der nasse Gasmesser der gleichen Größe höchstens das $1^1/_2$fache durchläßt.

Die Genauigkeit der trockenen Gasmesser ist etwas geringer als die der nassen, hält sich aber innerhalb der Eichfehler. Die trockenen Gasmesser nehmen geringeren Raum ein und sind bequemer in der Überwachung als die nassen, da sie keiner Kontrolle bedürfen, müssen aber in gewissen Zeiträumen nachgeeicht werden, weil beim Hartwerden der Membran zu viel und beim Reißen zu wenig angezeigt wird. Zu geringe Durchgangsmengen, z. B. 20 *l* pro Stunde für Zündflammen, registrieren sie meist nicht richtig. Für höheren Druck müssen wie bei den nassen Gasmessern die Außenwände widerstandsfähig gemacht werden.

Als Stationsgasmesser dienen nasse Gasmesser mit stündlichem Durchlaß bis etwa 7000 m^3, was bei 100 m^3 Fassungsraum 70 Umdrehungen in der Stunde ergibt. Sie besitzen ständigen Wasserzu- und -abfluß, Differentialmanometer für Ein- und Austritt, Entleerungshahn und große Reinigungsöffnung am Boden des Gehäuses, Thermometer sowie Umleitungsventile für den Fall der Ausschaltung. Der Duplexgasmesser der COMPAGNIE POUR LA FABRICATION DES COMPTEURS ET MATÉRIEL D'USINES À GAZ, Paris, enthält zwei in einem gemeinsamen Zylinder eingebaute Trommeln mit je 3 Meßkammern, die um eine halbe Teilung gegeneinander versetzt sind. Die Gaseinführung erfolgt von der Mitte aus, in der die Trommeln, also im Schwerpunkt, gelagert sind. Daher sind die Trommeln gegenläufig angeordnet und stoßen mit den Eingangsseiten zusammen. Die Kugelkappen der CROSLEY-Trommel werden durch die Deckschaufeln der beiden Trommelhälften ersetzt. Abb. 301 zeigt ihren Längsschnitt, der keiner weiteren Erläuterung bedarf. Die Duplextrommel kann bis 180 Umdrehungen erhalten, was etwa 1500 m^3 in der Stunde entspricht. Die Vielfachtrommel besteht aus einer ungeraden Zahl gegenläufig aneinander geführter Trommeln. Sie ergibt einen Durchgang bis zu 100 000 m^3 pro Tag bei einem Druckverlust von 22 *mm WS*, wobei die Druckschwankungen 5 *mm* betragen (*Journ. f. Gasbel.* **1914**, 111 und *Chem. Apparatur* **1916**, 85). Die erhebliche Verteuerung der schweren und viel Raum beanspruchenden Großgasmesser hat TOLLENS (BESSIN & CO.) zur Konstruktion eines Glockengasmessers veranlaßt (*Gas- und Wasserfach* **1922**, Heft 17), welcher die bei dem Umlauf der CROSLEY-Trommel störenden Widerstände der schräg und quer durch das Wasser bewegten Flächen vollkommen ausschaltet und dafür senkrecht auf und ab gehende Glocken verwendet, deren Steuerung durch besondere Steuerkappen für den Ein- und Ausgang des Gases und für die wechselweise Schaltung der Glocken erfolgt. Eine solche Meßraumanordnung, bei der die Flächen der Meßräume und Steuerorgane in der Bewegungsrichtung liegen, gestattet eine wesentliche Beschleunigung des Ganges und eine größere Stundenleistung, ohne daß Druckverlust und Druckschwankungen erheblich steigen. Die Glocken haben die Grundfläche eines Viertelkreises und sind an Kreisbogenbalken aufgehängt, deren Bewegung einem Zählwerk mitgeteilt wird. Durch die Steuerkappen — d. s. kleine Glocken mit Scheidewänden — wird dem Gase ein bestimmter Weg vorgeschrieben, der die einzelnen Glocken abwechselnd füllt und entleert und jede Glockenfüllung registriert. Die Verwendung von 4 Glocken entspricht den 4 Kammern der Stationsgasmesser; doch hat man bereits die Zahl der Glocken auf zwei reduziert und glaubt sogar, mit einer einzigen Glocke auskommen zu können, falls, ähnlich den trockenen Gasmessern, das Gas abwechselnd auf die Außen- und auf die Innenseite der Glocke

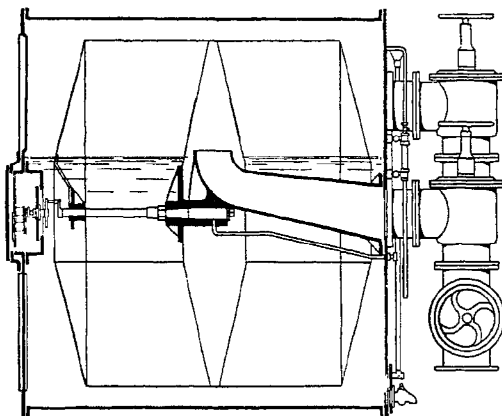


Abb. 301. Duplextrommel.

einwirkt. Die Gewichtsersparnis kann bis auf etwa den vierten Teil herabgehen. Die Genauigkeit genügt den größten Ansprüchen. VESTA benutzt bei dem Hochleistungsgasmesser eine einseitig gelagerte Glocke, welche mittels einer besonderen Ventilschaltung das Gas einmal unter die Glocke und das andere Mal über sie führt. Die Umschaltung des Ventiles wird im Hoch- und Tiefstand durch eine Feder bewirkt, welche durch die Glockenbewegung gespannt wird. Das Ventil gibt den Weg entweder in die Glocke oder auf die Glocke frei. Es treten also gewisse Druckschwankungen ein, die aber für den Betrieb nicht wesentlich sind. Die Füllung besteht aus Öl, wodurch auch Einfrieren des Messers ausgeschlossen ist. Der Druckverlust ist bei 5,4 m^3 stündlich 5 *mm* und bei 9,3 m^3 10 *mm WS.* Die Meßgenauigkeit ist von der Veränderung des Flüssigkeitsspiegels in weiten Grenzen unabhängig, da nicht die Anzahl der Hübe, sondern der je nach der Belastung veränderliche Winkelweg der Meßglocke auf das Zählwerk übertragen wird.

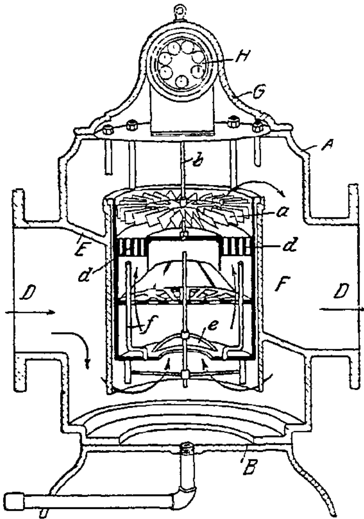


Abb. 302. Rotary-Messer von SCHIRMER, RICHTER & Co., Leipzig.

Speziell für Großgasmessungen hat sich der Flügelrad-Gasmesser „Rotary" von THORP und MARCH, hergestellt von SCHIRMER, RICHTER & Co., Leipzig, bewährt. Er beruht auf einem ähnlichen Prinzip wie die Wassermesser, nämlich auf der Drehung eines Flügelrades durch ein vorbeiströmendes Medium (Abb. 302).

Er besteht aus einem Gehäuse *A* mit Grundplatte *B* und den Anschlußstutzen *DD*, die durch die schräg liegende Scheidewand *E* und den zentrisch angeordneten Zylinder *F* voneinander getrennt sind. Der Abschluß erfolgt durch den Deckel *G* mit dem Zählwerk *H*. Innerhalb des Zylinders *F* befindet sich das Flügelrad *a*, dessen Zungen im Winkel von 45° zu seiner Achse *b* stehen. Diese läuft auf Saphir, um den Widerstand möglichst herabzusetzen, und überträgt ihre Bewegung auf das Zählwerk *H*. Unterhalb des Flügelrades sind Röhren *d* kreisförmig angeordnet, durch die das Gas unmittelbar an die Zungen herangeführt wird. Sollte aber die Gasmenge zu gering sein, so senkt sich ein im unteren Teil des Zylinders *F* angeordnetes leichtes Ventil *e* und gibt dem Gase nur noch die Röhren *ff* frei, die es in die unmittelbare Nähe des Flügelrades *a* leiten. Auf diese Weise ist es gelungen, die erforderliche Meßgenauigkeit des Apparats bis auf 10% der normalen Durchlaßfähigkeit herab zu erzielen. Der Rotary-Gasmesser wird bis zu 20 000 m^3 Stundenleistung ausgeführt. Die Meßgenauigkeit ist je nach Größe 2–4%. Auch ungereinigte Gase können zur Messung benutzt werden, wenn nur die groben Beimengungen durch Siebe abgeschieden werden; seine Angaben werden von der Dichtigkeit des Gases nur wenig beeinflußt. Die Verwendung der Rotary-Gasmesser ist sehr mannigfach. Außer zur Messung von Leuchtgas werden sie für Generatorgas, Wassergas, Sauggas, Koks- und Hochofengas, gepreßte und nicht gepreßte Luft benutzt – sie messen nämlich gleich gut bei hohem und niedrigem Druck, z. B. bei 10 *Atm.*; in der neuesten Zeit werden sie für die technischen Gase, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, in großer Anzahl verwendet.

Es liegt nahe, für die Messung von Gasen auch die Druckdifferenz zu benutzen, die durch Einschaltung einer besonderen Drosselung entsteht. Solche Apparate sind bei den Dampfmessern (Bd. **III**, 537 ff.) und Gasgeschwindigkeitsmessern (Bd. **V**, 548) ausführlicher besprochen worden. Es wird dann allerdings nur die Geschwindigkeit des Gases gemessen; aber in Verbindung mit Zeitangabe, wie sie durch gleichzeitige Registrierung entsteht, erhält man Aufzeichnungskurven, die ein klares Bild der Durchgangsmengen ergeben. Verwendet man noch die VENTURI-Röhre, d. i. eine sich in der Stromrichtung allmählich erweiternde Düse, so hat man mit tatsächlich nur geringem Druckabfall zu rechnen, was für die Gastechnik sehr wesentlich ist. Auch die bei den Dampfmessern besprochenen Meßapparate mit gleichbleibendem Druckwiderstand und veränderlicher Drosselung können ohne weiteres für die Gasmessung benutzt werden, wieder unter der Voraussetzung, daß sie mit Registrierung verknüpft sind. Für Leuchtgas ist auch die THOMASsche Meßart (Bd. **III**, 541) in großem Maßstabe herangezogen worden, nämlich den Stromaufwand für die Erhitzung um bestimmte Temperaturgrade zu messen.

Abb. 303 zeigt einen schematischen Längsschnitt durch den THOMAS-Erhitzer, wie er von PINTSCH ausgeführt wird. *E E* sind die beiden Temperaturmesser, *B* der elektrische Heizkörper, dessen Stromverbrauch für die Erzielung einer konstanten Temperaturdifferenz aufgezeichnet wird. Die konstante Temperaturdifferenz von ungefähr 1° wird durch die Wirkung eines Apparates erreicht, dessen Prinzip ähnlich dem des wohlbekannten graphischen Schreibapparates in Verbindung mit Widerstandsthermometern ist. Die elektrische Energie (Gleichstrom oder Wechselstrom) zum Betrieb des Apparates ist ungefähr 1 *kW* für 2600 m^3 in der Stunde, bezogen auf gewöhnlichen Druck. Unreinigkeiten des Gases schaden nicht, solange sie nicht das Gas feucht machen. Der THOMAS-Messer gibt fortlaufend genaue graphische Aufzeichnungen bis zu $1\frac{1}{2}\%$ des maximal durchströmenden Gasquantums; er ist unabhängig von Druck- oder Temperaturschwankungen und arbeitet selbst bei stoßweisem Gasstrom gleichmäßig genau, desgleichen bei hohen und niedrigen Drucken. Die Genauigkeit wird mit 0,2% angegeben. Jedenfalls haben mit aller Sorgfalt vorgenommene vergleichende Versuche mit PITOT-Rohrmessung keine größeren Abweichungen ergeben. Dabei ist aber der sehr wesentliche Vorteil der an beliebiger Stelle erfolgenden Aufzeichnungen sogar unmittelbar in Normal-m^3 sowie der Fortfall aller beweglichen Teile zu berücksichtigen. Der Apparat kann leicht geöffnet werden, um das Innere nachzusehen, mit Benzin auszuwaschen oder etwa angesammelten Staub mit einem Blasbalg auszublasen.

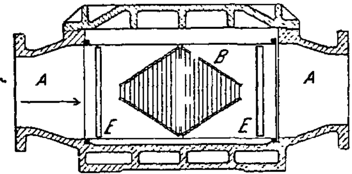


Abb. 303. Schnitt durch den THOMAS-Erhitzer.

Auch auf chemischem Wege hat man versucht, Volumengasmessungen vorzunehmen, indem man durch Einschaltung von Absorptionsapparaten einen in bestimmter Menge vorhandenen Gasbestandteil zur Abscheidung bringt. Da das Resultat aber von dem Prozentgehalt sowie von der völligen Absorption des Nebenbestandteils abhängt, sind praktische Erfolge nicht erreicht bzw. brauchbare Meßapparate nicht auf den Markt gekommen.

Literatur: BERTELSMANN, Lehrbuch der Leuchtgaserzeugung. 1911. – BESSIN, Gasmesser. *Gas- und Wasserfach* **1929**, 555. – FAULWASSER, Gasmengenmessung. 1928. – GILBERT, Gasmeters. 1927. – HOMANN, Die eichfähigen Gasmesserkonstruktionen. 1894. – JAKOB und KRETZSCHMER, Die Durchflußzahlen von Normaldüsen und Normalstaurändern für Rohrdurchmesser von 100 – 1000 *mm*. 1928. – G. KROMSCHRÖDER, Kubizierapparate. – LEVY, Meßapparate für Gasanstalten. 1926. – LITINSKY, Messung großer Gasmengen. 1922. – MOSER, Apparate zur Messung großer Gasmengen. *Chem. Apparatur* **1916**, 73 ff. – MÜLLER, Prüfstand für Ventilatoren. „Die Meßtechnik" **1928**, 237. – JULIUS PINTSCH, Katalog THOMAS-Gas- und Luftmesser; Gasmesserprüfanlagen. 1914. – SCHILLING-BUNTE, Handbuch der Gastechnik. Bd. VI. 1917 (bearbeitet von SCHNEIDER). – SCHMIDT, Leuchtgaserzeugung. 1911. – Unterausschuß für Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsmesser der A. S. M. E. Vereinigte Staaten, Flüssigkeits- und Gasmessung. „Die Meßtechnik" **1929**, 116. – WITTE, Durchflußbeiwerte der *I. G.*-Meßmündungen für Wasser, Öl, Dampf und Gas. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **72**, Nr. 42. – WÜNSCH, Messung von Strömungsgeschwindigkeiten mittels der verschiedenen Stauverfahren. „Die Meßtechnik", **1927**, 282.

H. Rabe.

Gasöl ist die Bezeichnung für gewisse Abfallöle aus der Verarbeitung des Erdöls und des Braunkohlenteers, die zur Herstellung von Ölgas (s. d.), zur Carburierung von Wassergas und besonders als Treibmittel für Dieselmotoren und als Heizmittel dienen. Über ihre Gewinnung aus Braunkohlenteer s. Bd. **II**, 602, aus Erdöl, Bd. **IV** 547, 584, über ihre Untersuchung Bd. **IV**, 625.

Gasolin s. Erdöl, Bd. **IV**, 650 ff.

Gasozaen (Germania-Apotheke, Berlin) ist eine 30%ige Salbe mit Isoamylhydrocuprein (Eucupin) bei Ozaena. *Dohrn.*

Gasreiniger bezwecken die Beseitigung von Gasbeimengungen entsprechend den technischen oder gesundheitlichen Erfordernissen. Man unterscheidet 3 Arten von Gasbeimengungen: 1. feste (Staub), 2. flüssige (Nebel oder Tröpfchen), 3. gasförmige, wozu auch Wasser in Dampfform, also Feuchtigkeit, zu rechnen ist. Hierzu dienen Kondensationsapparate (s. d.), die meist mit Kühlern bzw. Kühltürmen verbunden sind. Die festen Bestandteile werden in Entstaubungsanlagen (Bd. **IV**, 434) mit Zuhilfenahme von Gasfiltern (Bd. **V**, 545) aufgefangen, die flüssigen in Entnebelungseinrichtungen (Bd. **IV**, 432). In beiden Fällen werden auch Gaszentrifugen (Bd. **V**, 573) vorteilhaft verwendet oder Waschtürme, Tauchglockenwäscher von HARMUTH und TENTELEW (*D. R. P.* 211 999) oder sonstige Waschvorrichtungen, wie rotierende Scheiben, Siebe, Bürsten, z. B. der STRÖDER-Wascher, Standardwascher, Sprühkreisel und Streudüsen. Für die Beseitigung der gasförmigen Bestandteile

dienen außerdem Reaktionstürme (s. d.), die mit Füllkörpern (Bd. V, 437) ausgestattet oder als Plattentürme gebaut sind. Speziell zur Entfernung der Feuchtigkeit benutzt man Gastrockner (Bd. V, 572). Haben die Gasbeimengungen erhebliche Siedepunktsunterschiede gegenüber den Gasen, so werden Kühler, ev. auch Tiefkühlanlagen verwendet (s. Gase, verdichtete, Bd. V, 522), die meist mit Kolonnenapparaten verbunden sind, um die einzelnen Fraktionen rein zu gewinnen. Auch das Überleiten über feste Körper bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur führt zum Ziele, z. B. für die völlige Beseitigung der Sauerstoffreste aus Luft, die Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Leuchtgas mit Eisenoxydhydrat. Besonders wertvoll sind die aktive Kohle (s. d. unter Kohlenstoff), und Silicagel (s. d.) für die Gasreinigung. Zur Bewegung der Gase dienen natürliche Ventilation, Pumpen und Exhaustoren (Bd. IV, 704). Im übrigen wird auf die Artikel Ammoniak Bd. I, 377 ff., Blei (Bd. II, 462), Eisen (Bd. IV, 242), Leuchtgas, Kokerei, Salzsäure, Schwefelsäure und auf die Elektrofilter (Bd. IV, 388), die sich in einer Reihe von chemisch-technischen Gebieten gut eingeführt haben, verwiesen.

Literatur: EULER, Gichtgasreinigung, 1927. — A. FÜRTH, Über die neuere Entwicklung der Gasreinigung, *Chem. Apparatur* **1914**, 129. — HARBORD, Vergleich der wichtigsten Verfahren zur Reinigung von Hochofengasen, *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 548. — NAGEL, Allgemeines und Besonderes über Gasreinigung, *Chem. Apparatur* **1914**, 269. — REMY, Chemie der Nebel und Stäube, *Chem.-Ztg.* **1928**, 677, 698. — SCHNEIDER, Handbuch der Kokerei, 1927/28. — TROCKENGASREINIGUNGS G. M. B. H., Gasreinigung, 1921. — WEISSENBERGER und SCHUSTER, Über Gaswaschung, *Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 362. *H. Rabe.*

Gastretten (Troponwerke Köln-Mülheim) sind Tabletten mit 25 *mg* Papaverin hydrochl., 20 *mg* Veronal und 0,5 *mg* Atrop. sulf. Verwendung bei spastischen Erscheinungen vom Magen-Darm-Kanal und Gallensteinkoliken. *Dohrn.*

Gastrockner sind Apparate zur Entfernung von Feuchtigkeit aus Gasen. Am einfachsten ist der physikalische Weg, also mittels Kühlapparate, da 1 m^3 Luft z. B. bei 30° 30 *g*, bei 15° 10 *g*, bei 0° 5 *g* und bei —20° nur 1 g Wasserdampf enthält. Die Kühlmaschinen schlagen das dampfförmige Wasser in flüssiger oder fester Form nieder. Sie sind sehr ökonomisch, wenn die Abkühlung im Gegenstrom vorgenommen wird. Die Kosten bestehen hauptsächlich in dem Kraftaufwande. Auf chemischem Wege gelangt man zum gleichen Ziel, wenn man die Gase mit Mitteln in Berührung bringt, welche Wasser absorbieren. Am gebräuchlichsten ist Schwefelsäure von 78—100%, Phosphorsäureanhydrid in Lösung von konzentrierter Phosphorsäure (*D. R. P.* 464 387, *I. G.*), wasserfreies Chlorcalcium, auch gemischt mit Kochsalz oder Magnesiumchlorid, festes Kaliumhydroxyd, entwässertes Kochsalz, gebrannter Kalk, Magnesiumperchlorat (Bd III, 305) sowie sonstige Wasser entziehende Substanzen. Als solche haben sich in letzter Zeit auch aktive Kohle, Silicagel, geglühter Bauxit, Tonerdegel (nach *D. R. P.* 436 671) erwiesen. Da bei der Wasseraufnahme Wärme entsteht, werden die Apparate zweckmäßig mit Kühlvorrichtungen verbunden. Die Gastrocknungsapparate schließen sich eng an die sonstigen Vorrichtungen an, die für die gegenseitige Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten gebräuchlich sind. Die festen Substanzen werden in Behältern auf Rosten oder Hürden untergebracht, welche vorteilhaft von oben nach unten durchstrichen werden, oder auf Schalen und in Rinnen, die mit Rührwerken versehen sind, damit möglichst zahlreiche Berührungsflächen gebildet werden. Die Kühlung kann durch die Wandung oder durch eingebaute Rohre oder Flächen erfolgen. Flüssigkeiten werden in bekannter Weise zur Schaffung großer Berührungsflächen mit Streudüsen (Bd. IV, 91) oder in Reaktionstürmen (s. d.) mittels Füllkörper (Bd. V, 437) zerteilt oder in Behältern untergebracht, die von den Gasen durchströmt werden. Auch maschinelle Hilfsmittel wie bei den Skrubbern, den FELDschen Gaswäschern (s. Gaszentrifugen, Bd. V, 573) werden herangezogen. Der Temperatursteigerung durch die Wasseraufnahme wird entweder durch großen Überschuß des Trocknungsmittels, durch eingelegte Kühlrohre oder durch Zerlegung des Trocknungsprozesses in mehrere Phasen mit Dazwischen-

schaltung besonderer Kühlvorrichtungen Rechnung getragen (s. auch RABE, *Ztschr. angew. Chem.* **1904**, 8). Zur Prüfung der Feuchtigkeit dienen hygroskopische Substanzen, welche durch Farbveränderung oder durch Gewichtszunahme wirken. So können die Verbindungen des Kupfers, Nickels, Kobalts als Reagenzien dienen, welche ihre Farbtönung ändern; Celluloid, Bakelit, Cellon in Gestalt von dünnen, federnden Streifen oder Bändern erleiden eine Formveränderung je nach dem Grade der Feuchtigkeit. Sie können zur selbsttätigen Einschaltung von Motoren dienen, welche das Trockenmittel in der gewünschten Menge zuführen. Die Auswahl des chemischen Trockenmittels hängt nicht nur von dem Trockengrade ab, den das Gas erhalten soll, sondern auch von der Regenerierung, d. h. von der Wiederverwendung nach Beseitigung der aufgenommenen Feuchtigkeit. Gewöhnlich wird das Wasser durch Erhitzen ausgetrieben; jedoch schwankt die Erhitzungstemperatur in weiten Grenzen. Konzentrierte Schwefelsäure z. B. muß zur Abgabe sämtlicher aufgenommenen Feuchtigkeit bis etwa zum *Kp* erhitzt werden, während bei aktiven Körpern vielfach bereits 100° genügt. Durch Verbindung mit Vakuum kann die Temperatur auf weit unter 100° erniedrigt werden.

Die Gastrocknung ist von großer Bedeutung für den Hochofenbetrieb (Bd. **IV**, 216), für die Darstellung von Chlor nach dem DEACON-Prozeß, von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren, für die Verdunstung von Flüssigkeiten und Trocknung von feuchten Körpern mittels trockener Luft, für die Verflüssigung von Gasen, für die Aufbewahrung von Lebensmitteln, von leicht oxydierbaren Metallen u. s. w. und für viele andere chemische Prozesse. *H. Rabe*

Gastrosan (*Heyden*), Bismutum bisalicylicum, $OH \cdot Bi(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$, wird nach *D. R. P.* 168 408 hergestellt durch Umsetzen einer Lösung von Wismutnitrat mit Natriumsalicylat. Aus dem Gemisch von Wismutdisalicylat und freier Salicylsäure wird diese durch vorsichtiges Neutralisieren oder durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln entfernt. Weißes, unlösliches, geschmackloses Pulver von adstringierender Wirkung bei Gärungs- und Reizzuständen im Magen- und Darmkanal. 0,5 Tabletten. *Dohrn.*

Gaswasser s. Ammoniak (Bd. **I**, 353), Kokerei, Leuchtgas.

Gaszentrifugen verwenden die Zentrifugalkraft meist unter Mitwirkung von feinverteilten Flüssigkeiten zur Reinigung von Gasen. Sie finden aber auch zum Kühlen, Erhitzen und Absorbieren Verwendung. Man kann zwei Arten unterscheiden, nämlich Gaszentrifugen mit rotierender Flüssigkeit und solche mit rotierendem Gase.

Gaszentrifugen mit rotierender Flüssigkeit sind bereits im *D. R. P.* 78749 (THEISEN) ausgeführt. Hier wird an einem stehenden rotierenden Hohlkegel mit dünner Flüssigkeitsschicht das durch die Zentrifugalkraft angesaugte Gas im Gegenstrome vorübergeführt. Die sich ständig erneuernde Flüssigkeit bietet dem Gase günstige Reaktionsgelegenheit dar und ermöglicht in beschränktem Raume Reinigung und Absorption. Die Wirkung wird vergrößert durch Vervielfältigung der rotierenden Kegel oder Glocken, wie sie nach *D. R. P.* 188 636 (FELD) an einer stehenden Welle in verschiedenen Höhen angebracht werden. Zwischen den Kegeln stehen Bodenwände mit aufragenden Übertrittöffnungen zur Bildung von einzelnen übereinanderstehenden Abteilungen, die von der Waschflüssigkeit nacheinander durchströmt werden, während die Gase im Gegenstrome hindurchtreten.

Durch die Drehung der Welle saugen die Kegel Flüssigkeit vom Boden an und verbreiten sie über den Gasraum aus, schleudern sie an die Seitenwände und zerteilen sie von neuem in der gleichen Etage, bis sie zur nächstniedrigen überläuft und dort das Spiel wiederholt. Durch diese wiederholte Zerteilung wird die Gegenstromwirkung in hohem Grade begünstigt. Werden die Kegel durch oben offene Schalen ersetzt und die Flüssigkeit jeder Etage der nächstniedrigen zugeleitet, so kann die Anzahl der Schleierschichten beliebig vermehrt werden, und das Gas wird gezwungen, durch die dünnen Schichten hindurchzutreten und eine größtmögliche Berührungsfläche zu schaffen. Da der Schleier in gewissem Abstande vom Schleuderrande in feine Tröpfchen zerfällt, legt man vielfach

darauf Wert, nicht geschlossene Schleierflächen zu bilden, sondern einen Sprühregen von äußerst feinen Tröpfchen und diese mit den Gasen in enge Berührung zu bringen. Hierzu muß die Geschwindigkeit erhöht und der Rand uneben gestaltet werden.

Solche Zentrifugalverteilung benutzt man auch zum Eindampfen von Flüssigkeiten oder zum Pulverisieren von Salzen, indem man ihre feinen Tröpfchen mit heißen Gasen eindunstet. Man kann so ein äußerst feines, kaum fühlbares Pulver erhalten und spart bedeutend an Kraft gegenüber der üblichen mechanischen Zerkleinerung. Auch für Ventilationszwecke wird die Apparatur verwendet, indem die Luft durch die Zentrifugalkraft angesaugt und nach der vorgeschriebenen Behandlung wieder ausgetrieben wird. Vielfach begnügt man sich mit einer einzigen rotierenden Scheibe, die von dem Flüssigkeitsstrahl benetzt wird. Wird die Achse horizontal gelegt, so können die einzelnen Scheiben in Flüssigkeit eintauchen. Sie nehmen dann bei der Rotation durch die Adhäsion die Flüssigkeit mit auf und verbreiten sie in Form von dichten Schleiern oder feinen Tropfen über den gesamten Raum, der von den Gasen durchstrichen wird. In dieser Weise ist der STRÖDER-Wascher gebaut (*D. R. P.* 409 844, 412 027, Abb. 304).

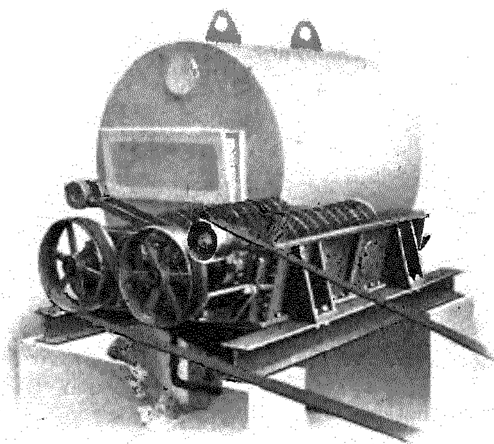


Abb. 304. STRÖDER-Wascher der ALLG. VERGASUNGS-GES. M. B. H., Berlin.

Er besteht aus einem Gehäuse mit zwei parallel liegenden Wellen unweit des Bodens. Die Welle trägt gegeneinander versetzte kreisförmige Scheiben, die an ihrem Umfange mit kleinen Nuten versehen sind. Die Scheiben tauchen in die im unteren Teile des Gehäuses befindliche Flüssigkeit und erzeugen hierbei Nebel, deren Feinheit noch dadurch gesteigert wird, daß die beiden Scheibenreihen sich in entgegengesetzter Richtung drehen. Der Gasstrom wird hierdurch ständig hin und her gerissen und die Reaktionswirkung aufs höchste gesteigert. Je nach dem Verwendungszwecke kann bei einer Aufenthaltsdauer von 1″ die Durchsatzmenge 60 000 m^3 pro 1^h betragen. Da Verstopfungen ausgeschlossen sind, können selbst sehr unreine Gase mit unreinen Flüssigkeiten behandelt werden. Auch kann die Gegenstromwirkung gut ausgenutzt werden, wenn dem Gase und der Flüssigkeit die entgegengesetzte Richtung gegeben wird, also z. B. das Gas auf der linken Seite ein- und auf der rechten Seite austritt und die Flüssigkeit den umgekehrten Weg nimmt. Die Wirkung wird noch erhöht, wenn die Flüssigkeit durch Scheidewände in verschiedene Abteilungen geteilt wird, welche mit verhältnismäßig engen Durchlässen ausgestattet sind. Ferner spielt keine Rolle, ob die Flüssigkeiten leichtflüssig oder zäh sind und welche Temperaturen angewendet werden. Der Kraftbedarf hängt hauptsächlich von der Waschflüssigkeit ab und beträgt z. B. für Wasser 1,5–12 *kW* für die verschiedenen Typen. Das Material kann sich vollständig den chemischen Anforderungen anpassen. Die Scheiben können z. B. aus Eisen, Blei, Steinzeug genommen werden.

In ähnlicher Weise ist der Apparat von SCHMIEDEL-KLENCKE konstruiert, der aber in erster Reihe für die Schwefelsäureindustrie bestimmt ist und dort beschrieben wird.

Die Gaszentrifugen mit rotierendem Gase haben sich aus den Exhaustoren (Bd. IV, 704) entwickelt, deren Innenwände mit den Gasabscheidungen belegt werden, besonders wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit erhöht und der Austritt gedrosselt wird. Die Zuführung von Flüssigkeiten in der Achse und Zerstäubung an den Flügeln oder an besonderen Platten erhöht die Wirkung und füllt den Raum mit staubartigen Tröpfchen an, welche dem durchströmenden Gase eine außerordentlich große Oberfläche darbieten.

SCHWARZ-BAYER (*Chem. Apparatur* **1914**, 270) spritzt das zugleich zum Kühlen der 500° heißen Hochofengase dienende Wasser von der Seite ein und befreit das Gas durch gegenläufig rotierende Schlagbolzenreihen von seinen Staubbeimengungen. Das Gas wird hierdurch auf nahezu Eintrittstemperatur des Einspritzwassers abgekühlt, u. zw. mit 1–1,5 *l* pro 1 m^3 Gas. Der Staubgehalt sinkt

bei einem Kraftaufwand von 2,5 *PS* pro 1000 m^3 Gas stündlich auf 0,01 g/m^3. Die Konstruktionen von ZSCHOCKE (*D. R. P.* 296 209), MICHAELIS (*D. R. P.* 241 179) und ASBRAND (*D. R. P.* 243 787) mögen hier ebenfalls erwähnt werden. KESTNER (*D. R. P.* 207 153) bringt eine Fächerscheibe gegenüber dem Flüssigkeitsstrahl an und erreicht hierdurch eine äußerst feine Zerteilung – von ihm „Atomisierung" genannt.

Besonders eingehend hat sich THEISEN mit den Zentrifugalgasreinigern beschäftigt. Sein Apparat kommt heute in zwei Ausführungen auf den Markt. Abb. 305 zeigt einen Desintegrator-Gaswascher (*D. R. P.* 249 240, 250 297, 259 573, 265 639, 274 638). Er ist nach Art des Desintegrators gebaut, d. h. eine rotierende Scheibe enthält mehrere Reihen von Schlagbolzen, zwischen denen stillstehende Reihen von Schlagbolzen angeordnet sind. Die Flüssigkeit wird in der Achse durch

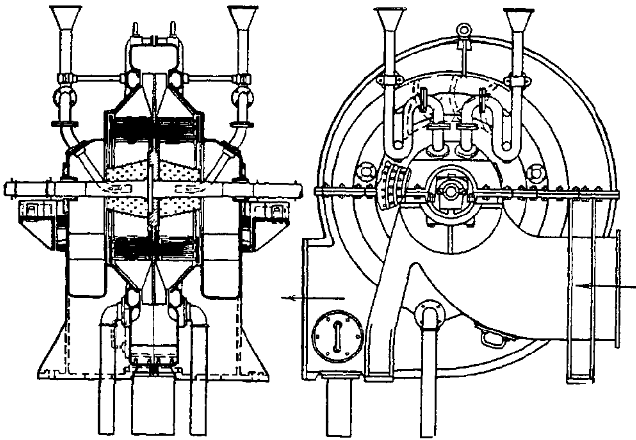


Abb. 305. Desintegrator-Gaswascher nach THEISEN der ALLG. VERGASUNGS-GES. M. B. H., Berlin.

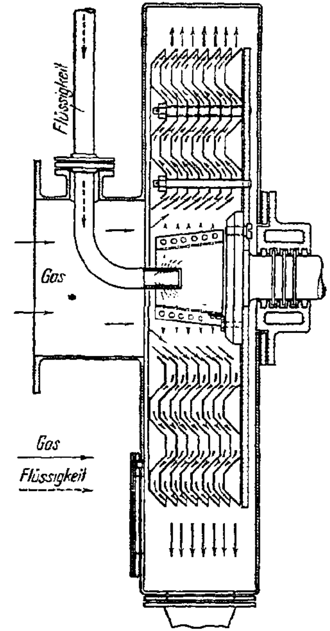


Abb. 306. Tellergaswascher von THEISEN der ALLG. VERGASUNGS-GES. M. B. H., Berlin.

einen gelochten Konus eingeführt und beim Durchgange durch die ständig ihre Richtung wechselnden, schnell rotierenden Prallflächen in feinen Dunst zerschlagen und mit dem Gase innig gemischt. Besondere Schaufeln sorgen dafür, daß das Gas wie bei einem Exhaustor durch den Reinigungsapparat hindurchgetrieben wird. Bei gleichzeitiger Erzeugung von 100 *mm WS* sind für 1000 m^3 Gas pro 1^h 7 *PS*, bei 10 000 m^3 45 *PS*, bei 50 000 m^3 190 *PS* erforderlich, wobei der Staub bis auf 0,01 g/m^3 ausgewaschen wird. Bei Teerauswaschung mit Hilfe von etwa 70° warmem Teer bleiben 0,2 *g* in 1 m^3. Wird kein so hoher Reinheitsgrad verlangt, so ist der bedeutend weniger Kraft verbrauchende Tellergaswascher von THEISEN vorteilhaft (*D. R. P.* 442 886, 448 196, Abb. 306). Er enthält konisch gepreßte Teller dicht aneinander gereiht und nahe der Achse ein konisches Sieb, dem die Waschflüssigkeit zugeführt wird. Sie zerteilt sich auf dem Wege durch die Tellerzwischenräume und hat besonders gute Wirkung an den scharfen Knicken infolge der Verstärkung der Wirbelungen, die sowohl für das Gas wie für die Flüssigkeit hier gebildet werden. Bei gleichzeitiger Druckerzeugung von 50 *mm WS* kann man mit folgendem Kraftverbrauche rechnen: für 1000 m^3 stündlich 3 *PS*, 10 000 m^3 20 *PS*, 20 000 m^3 35 *PS*. Der Staubgehalt ist etwa 0,6 g/m^3.

Die Zentrifugalwascher haben infolge ihrer kompakten Bauart und ihres verhältnismäßig geringen Kraftbedarfs – wobei zu berücksichtigen ist, daß sie gleichzeitig als Exhaustor wirken, – Verwendung gefunden zur Reinigung von Hochofengasen und anderen bei chemischen Prozessen entstehenden Gasen, zur Zurückgewinnung von Metallstaub und zur Unschädlichmachung der Gase wie bei

den Elektroöfen. Sie dienen auch zum Auswaschen von Gasen, z. B. zur Niederschlagung von Holzgeist bei der Holzdestillation, zur Teergewinnung, kurz überall da, wo aus Gasen feste, flüssige und gasförmige Bestandteile ausgeschieden werden sollen, wobei die geeignete Waschflüssigkeit und Temperatur anzuwenden ist. Sollen ätzende Gase oder Flüssigkeiten behandelt werden, so müssen bei den THEISEN-Waschern die säurefesten Legierungen verwendet werden. Bei dem STRÖDER-Wascher dagegen macht die Verwendung von Blei, Hartblei, Steinzeug, Porzellan keine Schwierigkeiten.

Literatur: *„Stahl u. Eisen"* **1913**, 2096. *H. Rabe.*

Gaultheriaöl s. Riechstoffe und Bd. **II**, 206.

Gebläse sind Vorrichtungen zur Bewegung, Verdichtung und Verdünnung von Gasen. Hierzu dienen entweder Pumpen (s. d.) oder Exhaustoren (Bd. **IV**, 704, wo auch Strahlgebläse und Ventilatoren beschrieben sind). Vgl. auch die Abhandlungen über Gase, verdichtete (Bd. **V**, 522), Kokerei, Leuchtgas.

Gefrierschutzmittel werden dem Wasser zugesetzt, um sein Gefrieren bei mehr oder minder strenger Kälte zu verhindern. Man verwendet die erhaltenen Lösungen zur Beschickung von Gasbehältern, Gasuhren, Automobilkühlern, Zentralheizungsröhren, Acetylenapparaten, Feuerlöschapparaten u. s. w. und benutzt sie auch zur Kälteübertragung, z. B. in der Kunsteisfabrikation.

Die Mittel sollen Metallteile nicht korrodieren und Kautschukteile nicht verderben; sie sollen in der Kälte nicht ausfallen oder die Leitungsrohre inkrustieren, und sie dürfen sich im Gebrauche nicht verändern.

1. Salzlösungen. Hier steht Calciumchlorid an erster Stelle. Es greift die üblichen Metalle – namentlich an den Berührungsstellen zweier verschiedener Metalle – an. In verstärktem Maße zeigen Magnesium- und namentlich Aluminiumchlorid diesen Fehler, während Kochsalz zwar weniger aggressiv ist, dafür aber den Gefrierpunkt weniger tief herabsetzt und außerdem leicht auskrystallisiert und sich auf den Leitungen ablagert. Eine 25%ige Natriumchloridlösung gefriert noch nicht bei – 17,5°, eine ebenso starke Calciumchloridlösung noch nicht bei – 22°, Magnesiumchloridlösung noch nicht bei – 31°. Trotz der erwähnten Übelstände benutzt man vielfach zur Speisung von Zentralheizungsrohren eine 25° *Bé* starke Calciumchloridlösung („Tektrion"), die bei – 15° noch nicht gefriert, während man für Heizungsanlagen, die dem Erfrieren weniger ausgesetzt sind, eine 15° *Bé* starke Lösung verwendet, die durch Temperaturen bis zu – 8° nicht verändert wird. Vorteilhaft ist es, den Salzlösungen Zusätze zu geben, die freie Salzsäure unschädlich machen, so z. B. Calciumcarbonat, Soda (auf 1 *kg* Kochsalz 10–25 *g*), Natriumhydroxyd (auf 1 *kg* 5 *g*). Eine Lösung von Ätzkalk in Calciumchlorid ist als „Calcidum" im Handel. Der *Verein*, Aussig, empfiehlt im *F. P.* 631 528 [1927], der häufig benutzten Mischung von Calcium- und Magnesiumchlorid einen Zusatz von Calciumhydroxyd oder Magnesiumhydroxyd zu geben, was zweifellos seinen Zweck erfüllen wird. Die Korrosion der Metallteile soll ferner durch einen Zusatz von Chromat (A. Z. PEDERSEN, *A. P.* 405 320 [1920]), das die Metalle passiviert, verhindert werden. Doch versagt dieses Mittel z. B. bei dem Aluminium. Die Reinhartin-Sole enthält gleichfalls Calcium- und Magnesiumchlorid neben Schutzkolloiden und Kontaktsubstanzen. Mit Wasser auf eine Dichte von 28,2° *Bé* gebracht, kann sie bis auf etwa – 52° abgekühlt werden, ohne Salze u. s. w. abzuscheiden. Sie greift die üblichen Metalle nicht an. Fabrikantin ist die KÜHL-SOLE-AKT.-GES., LEIPZIG (REINHARTIN-WERK, CHEMISCHE FABRIK, G. M. B. H., München; *D. R. P.* 365 114 [1921]; *A. P.* 1 547 445 [1922]; vgl. auch *D. R. P.* 371 986, 448 742, 485 488).

Vielfach werden organische Produkte der Calciumchloridlösung zugemischt, um ihre Nachteile im Gebrauche zu beheben. So befürwortet J. R. PAUL (*A. P.* 1 689 153 [1927]) Natriumthiosulfat und Weinsäure, CH. S. SANDFORD (*A. P.* 1 363 816 [1920]) 4% Natriumborat und 2% gebrannten Zucker, J. R. CLAWSON (*A. P.* 1 550 009 [1922]) stärkehaltige Stoffe, Tannin u. s. w., G. A. SCHULTHEISS (*A. P.* 1 605 377 [1925]) alkoholische Ricinusöllösung sowie im *A. P.* 1 649 261 [1927] fett- und ölhalige Materialien. Alle diese Vorschläge beziehen sich natürlich auf die Speisung von Automobilmotorkühlern. Sie dürften wohl sämtlich wertlos sein.

2. Alkohole. Methylalkohol empfiehlt sich nicht als Gefrierschutzmittel, obwohl er den Gefrierpunkt des Wassers stark herabsetzt, weil sein *Kp* zu niedrig ist und er infolgedessen zu rasch verdampft. Außerdem ist er giftig.

Gewöhnlicher Alkohol hat die gleichen Vorzüge wie Methylalkohol und wird tatsächlich in außerordentlichem Umfange dem Motorkühlwasser zugesetzt. Wir verweisen auf das im Bd. **I**, 742 Gesagte.

Glykol hat wesentliche Vorteile als Gefrierschutzmittel vor anderen: Niedrigen Partialdruck in wässeriger Lösung, also geringe Verdampfung; es greift Metalle nicht an, die Viscosität der wässerigen Lösung ist nicht viel größer als die der gewöhnlichen Alkohole (beim Glycerin wesentlich höher!); es erhöht den Kochpunkt des Wassers nur unerheblich; spezifische Wärme und Wärme-

leitfähigkeit sind groß. Nachteile sind der relativ hohe Preis, der etwa gleich dem des Glycerins ist, und, daß Kautschuk angegriffen wird. Dennoch wird das Produkt in erheblichen Mengen als Zusatz zum Kühlwasser der Automobilmotoren verwendet.

Das Glysantin der *I. G.* ist ein Glykolpräparat (Glykolmonoäthyläther?) (*I. G., Schw. P.* 127 369 [1927]). Es hat vor dem Glykol den Vorteil, Kautschukteile nicht zu zerstören. Ein Nachteil ist wohl, daß es bei niedriger Temperatur als Krystallbrei ausfällt. Doch erstarren die Lösungen erst bei niedrigerer Temperatur als Glycerinlösungen gleichen Gehalts (WA. OSTWALD, Auto-Technik **16**, Nr. 26, S. 8 [1927]; s. auch *Gummi-Ztg.* **43**, 1240 [1929]).

Glycerin wird bekanntlich für Gasmesser und Automobilkühler als Gefrierschutzmittel viel benutzt. Da es sehr hoch siedet und also der Verdampfung kaum unterliegt, braucht es zum Unterschied vom Alkohol in den Automobilkühlern kaum erneuert zu werden, jedoch neigt es zur Verharzung. Nachteile sind die hohe Viscosität der wässerigen Lösung bei niederer Temperatur; auch greift die Verbindung Kautschukteile an.

Unzweckmäßig ist ein Zusatz von Kalk zum Glycerin (vgl. G. GUIGLIELMINI, *F. P.* 559 301 [1922]). Gemische von Glycerin und Formamid empfiehlt überflüssigerweise S. ISERMANN (*A. P.* 1 687 094 [1925]) als Gefrierschutz. – Aus folgender Tabelle ersieht man die Gefrierpunkte wässeriger Lösungen von denaturiertem Alkohol, Glykol und Glycerin:

	Alkohol	Glykol	Glycerin
10 *Vol.-%*	– 4°	– 2,8°	– 2°
20 „	– 8,5°	– 8,3°	– 6°
30 „	– 14,8°	– 16,0°	– 11°
40 „	– 22,1°	– 26,0°	– 18°
50 „	– 31,1°	– 37,0°	– 26°

Glucose in 15–20%iger Lösung (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 1157) ist sehr viscos und auch nicht unveränderlich, also besser nicht zu gebrauchen.

3. Salze von Oxysäuren. Hierher gehören die Alkalisalze der Milchsäure, die im Weltkriege eine große Rolle als Glycerinersatz gespielt haben (CHEM. FABRIK VORM. GOLDENBERG, GEROMONT & CIE., *D. R. P.* 303 991 [1916]; 332 167 [1918]). Sie werden jetzt nicht mehr als Gefrierschutzmittel gebraucht, obwohl sie H. SCHLOSSTEIN (*A. P.* 1 601 328 [1926]) neuerdings hierfür in Erinnerung bringt.

4. Kohlenwasserstoffe (Kerosen u. s. w.) hat man statt des Kühlwassers zu verwenden gesucht. Sie erstarren zwar nicht bei den gewöhnlichen Wintertemperaturen, zeigen aber sonst nur Nachteile, wie hohe Viscosität, geringe Wärmeleitfähigkeit, Einwirkung auf Kautschuk, leichte Entflammbarkeit, zu hohen *Kp* u. s. w. Also nicht zu brauchen! Dagegen eignen sie sich gut für Gasmeßapparate. Sog. Transformatorenöl (Mineralöl *D* 0,83–0,84) ist bei —30° noch flüssig.

Literatur: D. B. KEYNES, *Ind. engin. Chem.* **19**, 1119 [1927] (daselbst viel Literatur).

G. Cohn.

Gelatine und Leim sind stickstoffhaltige Produkte aus tierischen Abfällen, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, jedoch in ihm aufquellen und sich beim Erwärmen lösen. Beim Wiedererkalten findet keine Trennung vom Lösungsmittel statt, sondern es bildet sich eine elastische, durchsichtige, farblose, bei Anwesenheit von Verunreinigungen gelb bis braun gefärbte oder getrübte Masse: eine Gallerte, deren Festigkeit im allgemeinen umso größer ist, je geringer die Menge des aufgenommenen Wassers ist. Das Erstarren solcher Lösungen zu einer elastischen Masse beim Abkühlen nennt man Gelatinieren, ihren wirksamen Bestandteil Gelatine. Diese besitzt außerdem eine hohe Klebfähigkeit, wenn sie in wässeriger heißer Lösung verwendet wird (F. W. HORST, *Ztschr. angew. Chem.* **37**, 225 [1924]). Unter den Bausteinen sind hervorzuheben: Glykokoll, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin, Phenylalanin, reichlich Prolin, dagegen kein Tyrosin. Weder Leim noch Gelatine finden sich fertig gebildet in der Natur vor, sondern sind stets das Produkt der Einwirkung von Hitze und Wasser auf viele den Albuminoiden verwandte, jedoch nicht mit ihnen identische, *N*-haltige, tierische Gewebe. Die Grenze zwischen Gelatine und Leim ist fließend; Gelatine könnte man als besonders reinen Leim bezeichnen. (O. GERNGROSZ, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 968 [1929]).

Kollagene oder leimgebende Substanzen werden alle Teile tierischer Herkunft genannt, welche durch längeres Kochen mit Wasser Leimlösung geben, also alle hautartigen Teile des tierischen Körpers und das Ossein, d. h. die organische Substanz der Knochen, welche beim Behandeln dieser mit verdünnten Säuren, insbesondere Salzsäure, zurückbleibt.

Glutin wird eine von allen fremden Beimengungen befreite Gelatine genannt. In möglichst reinem Zustande stellt es eine farblose, durchsichtige, amorphe, hornartige, mehr oder minder elastische Masse von muscheligem Bruch dar, welche neutral

reagiert, geruch- und geschmacklos ist und, wie oben gesagt, in kaltem Wasser aufquillt, sich in heißem Wasser löst und beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt.

Es hat annähernd die prozentige Zusammensetzung der Eiweißstoffe: etwa 50% *C*, 6,5–6,7% *H*, 17,5–18,3% *N*, 0,5% *S*. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht neben anderen Substanzen Glykokoll (Leimsüß).

Chondrin ist eine dem Glutin ähnliche Substanz, welche aus Knorpeln hergestellt werden kann und in der Gelatine und dem Leim vorkommt. Es ist durchscheinend, hornartig und verhält sich zu Wasser ähnlich wie Gelatine. Sein Kleb- und Gallertbildungsvermögen ist geringer. Seine wässerige Lösung wird durch Säuren, Aluminiumsulfat, Bleiacetat u. s. w. unter Bildung eines weißen, voluminösen Niederschlags ausgefällt, während Glutinlösungen klar bleiben. Für sich allein hat es keine gewerbliche Verwendung. Ein Chondringehalt des Leimes ist diesem schädlich; man scheidet daher die Knorpel nach Möglichkeit völlig aus den Knochen aus.

Leim und Gelatine sind Kolloide (s. d.) und wurden von GRAHAM als Typen der Kolloide hingestellt; die ganze Kolloidlehre verdankt dem Leim (kolla) ihren Namen. Leim und Gelatine treten in allen Kolloidformen auf, als Sol, Gel und Gallerte. Die Micellargröße der Gelatine beträgt um 30 000 (W. BILTZ, EGGERT und REITSTÖTTER, *Ztschr. physikal. Chem.* **123**, 292 [1926]), das Verbindungsgewicht beim Lösen in Säuren und Alkalien rund 850 (PROCTER, WINTGEN und VOGEL, *Kolloid-Ztschr.* **30**, 47 [1922]). Eine Micelle bestünde demnach aus etwa 50 Molekeln; dem Molekül käme die Formel zu: $C_{35}H_{57}O_{13}N_{11}$.

Gelatine besitzt eine ausgesprochen hohe Schutzwirkung auf irreversible Kolloide gegenüber der Elektrolytkoagulation und wird darin kaum von anderen Substanzen übertroffen (R. ZSIGMONDY und O. THIESSEN, Das kolloide Gold, Leipzig 1925, S. 173). Warme Gelatinelösungen erscheinen ultramikroskopisch nahezu homogen; beim Erkalten erst bildet sich je nach der Konzentration der Lösung eine amikroskopische oder submikroskopische Heterogenität aus (O. BÜTSCHLI, W. BACHMANN, *Ztschr. anorg. Chem.* **73**, 125 [1911]).

Geschichtliches. Die gelatinierenden und klebenden Eigenschaften der Abkochungen von tierischen Geweben dürften schon seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen und verwertet worden sein. Nach PLINIUS kannten schon die alten Römer den Leim und verstanden es, ihn aus tierischen Abfällen zu bereiten. PAPIN zeigte gegen 1680, daß man Gelatine aus Knochen gewinnen kann. HERRISSANT befreite 1758 zuerst die Knochen durch Behandlung mit Säuren von den Kalksalzen. CHAUGEUX beobachtete 1775, daß man durch Kochen von Knochenmehl mit Wasser Gelatine erhält, ohne, wie PAPIN, Dampfdruck anzuwenden.

Als Kleingewerbe dürfte sich die „Leimsiederei“ bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts erhalten und diesen Industriezweig infolge der durch das unrationelle Arbeiten hervorgerufenen Belästigungen der Nachbarschaft in Verruf gebracht haben. Gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts begannen zuerst französische, später deutsche Fabriken auf wissenschaftlicher Basis zu arbeiten und durch Verwendung künstlich erwärmter und mechanisch ventilierter Trockenanlagen an Stelle der von Wind und Wetter abhängigen Freilufttrocknung, welche ein häufiges Verderben der Ware mit sich brachte, sich von der Jahreszeit unabhängig zu machen. An Stelle der Kochkessel mit freiem Feuer und dem dadurch bedingten häufigen Anbrennen der Ware wurden Dampfapparate eingeführt, ebenso das Verdampfen der Brühen im Vakuum vorgenommen. Durch Zusammenschluß der bedeutenderen Fabriken zu großen Gesellschaften mit Beginn des 20. Jahrhunderts ist es den kleinen, empirisch geleiteten Fabriken nicht mehr möglich gewesen, konkurrenzfähig zu bleiben, so daß heute nur noch wohlorganisierte, umsichtig und wissenschaftlich betriebene und mit modernen Maschinen und Apparaten ausgerüstete Werke Aussicht auf Rentabilität haben.

Rohmaterialien. Die Gelatine- und Leimindustrie ist der Typus eines ursprünglich auf Abfallverwertung gegründeten Gewerbes. Heute sind die zur Fabrikation benötigten Rohmaterialien, wie Lederabfälle, Häute, Knochen, Sehnen u. s. w., gesuchte Handelsartikel, deren Umsatz von einem Erdteil zum anderen nach Millionen rechnet. Während sich die Verarbeitung der Abfälle früher nur am oder in der Nähe des Produktionsortes vollzog, liegen heute chemische Fabriken, welche Gelatine und Leim herstellen, meistens in Industriezentren und beschränken ihr Bezugsgebiet von Rohmaterialien nicht mehr auf ihre Nachbarprovinzen, sondern importieren sie aus allen Erdteilen. Die Rohprodukte selbst werden vielfach vor ihrer Verladung

für die Transportverhältnisse vorbereitet. Dies schließt natürlich nicht aus, daß sich einzelne Fabriken, z. B. Lederleimfabriken, in Gerbereizentren und Fischleimfabriken mit Vorliebe in der Nähe der Küsten angesiedelt haben. Der Einkauf der Rohprodukte, z. B. der Knochen, ist zum Teil in den Händen von gut organisierten Syndikaten zentralisiert.

Als wichtigste Rohmaterialien für die Leim- und Gelatinefabrikation kommen in den Handel:

A. Leimgebende Substanzen, deren Gewebe beim Kochen direkt in Leim übergeführt werden. Hierher gehören: Kalbsköpfe, Knorpel, Sehnen, Häute, das Leimleder (Gerbereiabfälle aller Art), Pergament und ungegerbte Lederabfälle, Suronen, Webervögel und andere trockene Rohhautabfälle, ferner sog. Hasennudeln, d. s. die Abfälle von Kaninchen-, Hasen-, Katzen-, Ratten- u. s. w. Fellen. Ferner gehören hierher die Fischabfälle, Hausenblase u. s. w.

Gegerbte Lederabfälle gehören streng genommen nicht zu obiger Kategorie, da sie sich nicht direkt in Leim überführen lassen, sondern vorher einem chemischen Prozeß unterworfen werden müssen; sie sind deshalb für die Fabrikation getrennt zu halten.

B. Knochen. Diese unterscheiden sich von der vorhergehenden Gruppe der Ausgangsmaterialien der Leimfabrikation durch ihren hohen Gehalt an phosphorsaurem Calcium.

Für die Verarbeitung unterscheidet man beim Einkauf: Frische Schlachthausknochen, zum Teil auch aus Fleischkonservenfabriken stammend, gewöhnlich sehr feucht, aber mit einem hohen Gehalt an Knochenfett (bis zu 10%). Küchenknochen, d. s. Knochen aus Speisehäusern, Haushaltungen u. s. w., welche gewöhnlich gekocht wurden und viel trockener als die vorhergehenden, aber von geringerem Fettgehalt sind. Hierher gehören zum Teil die Fabrikknochen der Fleischkonservenfabriken, welche jedoch zuweilen so stark gekocht bzw. gedämpft worden sind, daß der Fettgehalt verschwunden ist und die Leimausbeute vermindert wird. Abdeckereiknochen ähneln den Fabrikknochen; zum Teil bestehen sie aus rohen, besonders Pferdeknochen; sie sind häufig noch mit Fleisch behaftet, minderwertig und für die Fabrikation wenig beliebt. Als Erdknochen bezeichnet man Knochen, welche längere Zeit in der Erde gelegen haben. Sie haben gewöhnlich kein Fett mehr, und ihre organische Substanz ist so verändert, daß sie zur Leimfabrikation untauglich sind. Hornschläuche oder Peddige sind die Stirnknochen mit den daran befindlichen Stirnzapfen der Wiederkäuer. Sie enthalten weniger phosphorsaures Calcium und weniger Fett als die Knochen, sind aber wegen der höheren Ausbeute an Gelatine sehr gesucht. Aus den Ländern mit großem Viehreichtum, wie Argentinien, Ostindien u. s. w., kommen als bedeutender Handelsartikel die Peddige in gesalzenem und getrocknetem Zustande sowie die gebrochenen und entfetteten Knochen in den Handel. Sie sind ein sehr gesuchtes Material für die Gewinnung von Gelatine und, besonders der indische Knochenschrot, ein bedeutender Importartikel für Deutschland. Schließlich sind als Rohmaterial noch die Spitzen, Blättchen, Brillen und Knollen zu erwähnen, unter welcher Bezeichnung man die Fabrikationsabfälle aus den Drechslereien und Beinknopffabriken versteht, welche Röhrenknochen, sog. Hartknochen, verarbeiten.

Zusammensetzung von entfetteten tierischen Knochen nach MARCHAND:

In Salzsäure unlöslicher Knorpel (Ossein)	27,23%	Calciumcarbonat	10,21%
Löslicher Knorpel	5,02%	Magnesiumphosphat	1,05%
Blutgefäße, Gewebe u. s. w.	1,01%	Natriumsalze	1,17%
Tricalciumphosphat	52,26%	Oxyde von Eisen, Mangan u. s. w.	1,05%
Calciumfluorid	1,00%		

Als Halbfabrikate kommen im Handel noch präparierte Peddige und das Ossein vor. Es sind dies mit verdünnter Salzsäure behandelte Hornschläuche bzw. Knochen, denen durch diesen Prozeß das phosphorsaure Calcium entzogen wurde. Sie werden auch fälschlich Rohgelatine genannt.

Darstellung. Gelatine und Leim verdanken ihre in den Gewerben geschätzten Eigenschaften einem und demselben Körper, dem Glutin. Eine genaue Grenze, welches von beiden Produkten als Leim oder als Gelatine zu bezeichnen ist, läßt sich nicht ziehen. Nach der Verwendungsweise würde man am besten jene Produkte, welche zum Kleben dienen, als Leim und jene, von denen man eine hohe Gelatinierfähigkeit der Lösungen erwartet und verwertet, als Gelatine bezeichnen. Im allgemeinen trifft dies auch zu. Von Gelatine verlangt man außerdem aus anderen Gründen eine hohe Reinheit, z. B. Geruch- und Geschmacklosigkeit, Abwesenheit von Säuren, anorganischen Salzen, färbenden Beimengungen sowie von Zersetzungsprodukten des Glutins, welche die Elastizität der getrockneten Ware beeinträchtigen und die Gelatinierfähigkeit der wässerigen Lösungen herabsetzen. Vom Leim verlangt man hauptsächlich eine hohe Klebkraft.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet, bieten die im Prinzip sonst ziemlich übereinstimmenden Verfahren bei der Herstellung von Gelatine und Leim wenig Unterschied. Die Sorgfalt in der Auswahl des Rohmaterials muß natürlich für Gelatine viel größer sein, und die einzelnen Fabrikationsprozesse selbst müssen einer ständigen peinlichen Überwachung unterliegen, um das Produkt von allen Verunreinigungen zu befreien und Zersetzungen des Glutins zu vermeiden. Für die Herstellung des Leims braucht das Rohmaterial nicht mit der gleichen Sorgfalt ausgewählt und sortiert zu werden.

Die Verfahren selbst lassen sich in 3 große Gruppen teilen, nämlich: 1. Die Gewinnung aus Haut; 2. Die Gewinnung aus Knochen, denen zuvor das phosphorsaure Calcium mit Säuren entzogen wurde; 3. die Gewinnung aus Knochen durch Dämpfen und Ausziehen des gebildeten Leimes mit heißem Wasser. Dieses Verfahren liefert zum Unterschied von 1 und 2 aber nur Leim.

Leimlösung läßt sich durch längeres Kochen mit Wasser aus allen vorstehend aufgeführten Rohmaterialien erhalten. Da diese jedoch stark verunreinigt sind und ein längeres Kochen die Gelatinesubstanz zerstört, haben sich mit den Fortschritten in der Gewinnung besondere Methoden herausgebildet:

1. Leder- und Hautabfälle werden zu ihrer Reinigung längere Zeit der Einwirkung von Kalkmilch ausgesetzt und dann nach sorgfältigem Auswaschen des Kalkes auf Gelatine- bzw. Leimbrühe verkocht. Der Kochrückstand dient als Düngemittel.

2. Knochen werden durch Maceration mit verdünnten Säuren vom phosphorsauren Calcium befreit und der erhaltene Knorpel durch Kochen mit Wasser in Leim- oder Gelatinelösung übergeführt. Das ausgezogene phosphorsaure Calcium findet als Futterkalk, als Düngemittel und zu chemischen Zwecken Verwendung.

3. Oder Knochen werden nach vorhergehender Entfettung mit Benzin mit gespannten Wasserdämpfen behandelt und die dadurch löslich gewordene organische Substanz — der Leim — mit heißem Wasser extrahiert. Als Nebenprodukte werden Knochenfett und Knochenmehl gewonnen.

1. Die Hautleimgewinnung.

Die hautartigen Rohmaterialien — das Leimleder — werden von den Gerbereien entweder in nassem Zustande bezogen, sofort mit Kalkmilch gemischt und in große gemauerte Gruben gebracht (eingekalkt), oder das Leimleder wird an seinem Gewinnungsort mit Kalkmilch getränkt und an der Luft getrocknet. Gegerbtes Leder muß vorher entgerbt werden. Auch wird vielfach eine Entfettung empfohlen. Zur

Tabelle I. Vorbereitung des Leimleders, Entgerbung u. dgl.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
158 732	O. Schneider	Entgerbung mit Alkali und darauffolgende Behandlung mit HF
202 510	W. Weiss & Sohn	Entgerbung mit Alkali bei erhöhter Temperatur
202 511	„	Entgerbung mit Alkali bei Temperaturen von 120°
237 752	C. Sadlon	Entgerbung mit Alkali und Nachbehandlung mit CO_2
235 592	C. Stiepel	Entgerbung mit Alkali und Nachbehandlung mit Säuren
409 959	E. Meier	Entgerbung getrockneter Späne mit $NaOH$ und $Ca(OH)_2$
425 131	„	„
178 770	O. Schneider	Entgerbung mit phosphorsauren Salzen und Nachbehandlung mit verdünnter H_2SO_4
257 286	W. Prager	Entgerbung mittels saurer Salze in der Wärme unterhalb der Entleimungstemperatur
287 288	„	Entgerbung mittels saurer Salze bei Gegenwart reduzierender Stoffe
155 444	Chem. Düngerfabrik Vogtmann	Entgerbung mittels verdünnter Mineralsäuren (*E. P.* 22738 [1902])
242 246	C. Stiepel	Vorbehandlung mit schwach angesäuertem Wasser bei 100°
310 309	A. Wolff	Entgerbung mittels verdünnter H_2SO_4 (bes. Entchromung)
426 471	Ellenberger & Schrecker	Entgerbung durch abwechselnde Behandlung mit Säuren und Basen
438 459	E. Meier	Entgerbung bei Gegenwart von Phosphaten
278 110	M. Fischel	Vorbehandlung des Leders mit HCl (*E. P.* 12165 [1912])
480 378	C. Stiepel	Pressung der zu entchromenden Späne zu Platten

Entgerbung von Mineralleder, insbesondere von Chromleder, dessen Abfälle ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial für die Gelatineherstellung bilden, sind eine Reihe von Verfahren angegeben worden, die im Prinzip durchweg auf einer abwechselnden Behandlung der Abfälle mit Säuren und Basen beruhen (H. STADLINGER, *Chem.-Ztg.* **52**, 305 [1928]).

Das Einkalken geschieht je nach dem Umfange der Fabrik in mehr oder weniger großen, in Zement gemauerten Gruben oder auch in Holzbottichen. Bei ersteren erweist sich ein Asphaltanstrich als notwendig, da der Zement durch die Zersetzungsprodukte des Kalkungsprozesses angegriffen wird (*Tonind.-Ztg.* **1913**, 569). Je nach dem Ursprung des Leimleders, das sorgfältig sortiert bezogen wird, muß die Konzentration der Kalkbrühe und die auf alle Fälle mehrwöchige Kalkungsdauer bemessen werden. Eingekalkt wird meist mit einer etwa 1,8—2° *Bé* starken Kalkmilch. Die Dauer des Kalkens richtet sich einmal nach der Herkunft des Leders, dann darnach, ob es grün gesalzen, roh getrocknet oder vorgekalkt in den Prozeß eintritt. Den Endpunkt der richtigen Kalkung zu bestimmen, erfordert große Erfahrung. Bei zu langem Kalken treten Verluste an leimgebender Substanz auf; zu kurzes Kalken liefert schwer versiedbares, schlecht gequollenes Material und vermindert so ebenfalls die Ausbeute.

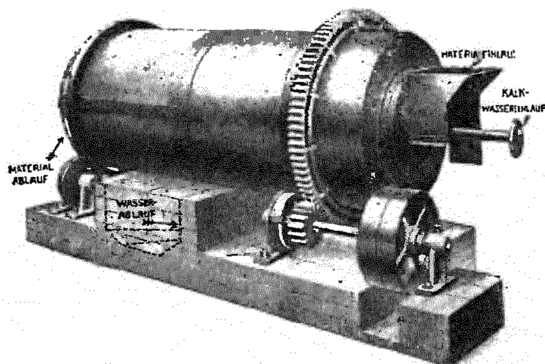


Abb. 307. Einkalktrommel von H. SCHIRM, Leipzig.

Man verwendet z. B. auf 100 *kg* Leimleder 5 *kg* Kalk und 100 *kg* Wasser.

Um das Leimleder in größeren Mengen gleichmäßig mit der Kalkbrühe mischen zu können, verwendet man die Einkalktrommeln (Abb. 307; J. WETZLER, Kunstdünger **25**, 259, 271, 283, 295, 309 [1928]; F. BAUM, ebendort **25**, 97, 108 [1928]), welche ein kontinuierliches Mischen der Materialien gestatten.

Kalbleimleder, Kalbsköpfe, Sehnen u. s. w. werden hauptsächlich für die Gelatinefabrikation verwendet. Wenn die Kalkmenge ungenügend ist, treten Fäulnisprozesse ein. Aus diesem Grunde wird das Material mehrere Male in andere Behälter umgesetzt, um es in allen seinen Teilen mit der Kalkmilch, welche bei dieser Gelegenheit erneuert wird, in gleichmäßige Berührung zu bringen. Durch das Kalken werden verschiedene in den Häuten befindliche organische Stoffe zersetzt, die Eiweißstoffe abgebaut und in lösliche Verbindungen übergeführt. Nach Vollendung des Kalkungsprozesses wird das Leimgut aus den Gruben oder Trommeln entfernt und — falls dies nicht schon vor dem Einkalken geschehen ist — zerkleinert. Es wird entweder zu nudelförmigen Streifen zerschnitten oder im Reißwolf zerrissen. Manche Fabriken unterlassen diesen Zerkleinerungsprozeß wegen der unausbleiblichen mechanischen Verluste beim Waschen. Anstatt nur mittels Kalkbrühe zu äschern, ist auch versucht worden, andere Quell- und Aufschlußbäder zu verwenden. Auch ist man versuchsweise von der alkalischen Äscherung ganz abgegangen und behandelt statt dessen das Rohmaterial nur mit neutralen Salzlösungen (*D. R. P.* 293 047) oder gar mit Säuren. Interessant in dieser Beziehung sind die Angaben der *I. G.* in dem *D. R. P.* 395 520, nach denen der Aufschluß in saurer Lösung mittels Chlordioxyds (vgl. auch die Arbeiten von E. SCHMIDT und O. BRAUNSDORF, *B.* **55**, 1529, *E. P.* 189 742; *F. P.* 550 213; *D. R. P.* 400 224) durchgeführt wird.

In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten in Deutschland patentierten Verfahren zusammengestellt.

Tabelle II. Äscherprozeß.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
337 178	C. GREINER	Vorbehandlung des Leimguts mit CO_2
344 632	H. PLAUSON	Behandlung des Leimguts mit Gasen
365 448	I. LANDAU und E. TREPKA	Vorbehandlung mit TWITCHELL-Reagenz
409 959	E. MEIER	Äscherung trockener Abfälle
425 131	„	Kombinierter $NaOH$-$Ca(OH)_2$-Äscher
451 985	I. C. KERNOT	Kombinierte saure und alkalische Äscherung
278 110	M. FISCHEL	Vorbehandlung mit HCl, dann alkalische Äscherung
293 047	K. TWELE	Behandlung mit $NaCl$ an Stelle alkalischer Äscherung (*Ö. P.* 70944)
303 184	O. RÖHM	Enzymische Äscherung
395 520	*I. G.*	Äscherung mit ClO_2
311 024	TH. STEEN	Äschervorrichtungen
315 327	„	„

Das Leimgut wird hierauf einem intensiven Waschprozeß unterworfen, um alle durch den Äscher löslich gemachten färbenden und verunreinigenden Bestandteile zu entfernen. Je nach der Art und Größe der Leimlederstücke sind diese Waschvorrichtungen verschieden. Bei unzerkleinertem Leimgut verwendet man mit Vorliebe mit Wasser gefüllte halbrunde Tröge aus Holz, Eisen oder Zementmauerwerk, in denen eine horizontale, mit hölzernen Armen ausgerüstete Welle rotiert und das Material mit dem häufig zu erneuernden Wasser innig durcharbeitet. Zerkleinertes Leimgut wird auch häufig in Vorrichtungen gewaschen, welche den Holländern der Papierfabriken nachgebildet sind (Abb. 308). Sie sind mit Tauchtrommeln versehen, wodurch das Wegschwimmen des feineren Leimguts vermieden wird; die Serienanordnung gestattet zudem eine vorteilhaftere Ausnutzung des Waschwassers. Von dem verwendeten Rohmaterial, Roßleimleder, Rindsleimleder, Kalbsleimleder u. s. w., sowie der Sorgfalt des Waschens hängt der Ausfall der Qualität des erzeugten Lederleims wesentlich ab.

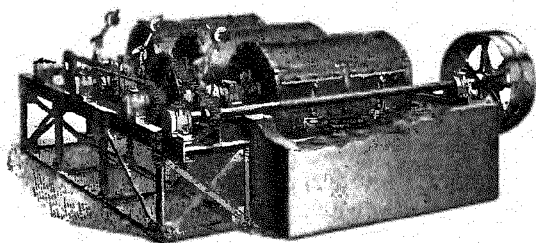


Abb. 308. Leimleder-Waschmaschine (Serienmaschine) von H. SCHIRM, Leipzig.

Soll das ausgewaschene Leimgut auf Gelatine verarbeitet werden, so genügt die Entfernung des Kalkes durch Waschen mit Wasser nicht. Das Material muß einem nachfolgenden Bade von schwacher Säure — meist verdünnter Salzäure oder Phosphorsäure — unterworfen werden, um die Stoffe zu entfernen, welche in Kalkmilch ungelöst blieben, sich aber in schwachen Säuren lösen. Durch ein nachfolgendes Waschen müssen die letzten Reste des sauren Wassers entfernt werden. Häufig setzt man diesem Säurebade schweflige Säure zu Bleich- und Konservierungszwecken zu.

Das gewaschene Leimgut wird von vielen Fabriken vor dem Verkochen auf Leim abgepreßt, um möglichst viel Wasser zu entfernen. Hierzu dienen entweder hydraulische Pressen oder Kolbenpressen. Das Leimgut ist dann zum Verkochen fertig und wird durch mehrstündiges Erwärmen in Leim übergeführt. Man beginnt bei Temperaturen von etwa 75° und steigert beim letzten Abzug schließlich auf 100°.

In nachstehender Tabelle III sind die *D. R. P.*, welche auf den Verkochungsprozeß Bezug haben, angeführt.

Tabelle III. Verkochungsprozeß.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
426 471	ELLENBERGER u. SCHRECKER	Alkalische Verkochung
457 725	„	Verkochung mit Magnesit (vgl. AM. GLUE CO., *A. P.* 1 629 556; I. RINCK, *A. P.* 1 612 746; C. STIEPEL, *Chem.-Ztg.* 52, 642 [1928]
438 459	„	Verkochung mit Phosphorsalzen
168 872	W. SADIKOFF	Verkochung mit Monochloressigsäure
211 574	A. G. VENULETH und ELLENBERGER	Gleichzeitige Fettextraktion und Verkochung
420 252	BERGMÜLLER & CO.	Entleimung mittels Dampfes
381 449	H. A. KRAUS	Arbeiten unter sterilen Bedingungen (Emulsionsgelatine)
344 238	H. PLAUSON	Entleimung in der Kolloidmühle
145 621	W. CORMACK und I. GRAY	Entleimung in der Zentrifuge
168 304	H. HILBERT	Ausbildung des Kochgefäßes mit Siebböden
185 292	O. SCHNEIDER	Leimverkochungsvorrichtungen für mehlförmiges Leimgut
191 553	„	„
196 616	„	„
218 487	L. DÖRNER	Leimverkochungsvorrichtungen mit selbsttätiger Ansäuerung
239 676	E. DORENBURG	Abzugrohre im Kesselinnern
333 675	G. ILLERT	Siebbleche zur Extraktion
338 489	K. NIESSEN	Extraktionsbatterie mit Verdampfer zur Knochenentleimung
355 877	„	Extraktionsbatterie ohne Verdampfer zur Knochenentleimung
355 878	„	Extraktionsbatterie zur Knochenentleimung in einem Aggregat
453 884	L. BIERLING	„
476 611	A. H. TOD	Entleimung bei 80° und Vorrichtung dazu
409 500	C. A. F. HOFMANS	Verkochung ohne Eindickung
411 061	A. PANSKY	Dämpfung nichtentmineralisierter Knochen
165 235	E. BERGMANN und TH. BERLINER	Vorherige Entfernung der Extraktionsmittel mit Wasser

Die einfachste, früher geübte Art war, das Leimleder in eisernen Kesseln mit Wasser zu kochen, bis sich eine hinreichend starke Brühe gebildet hatte, welche beim Abkühlen eine entsprechend feste Gallerte lieferte. Bei einiger Unachtsamkeit war ein häufiges Anbrennen natürlich nicht zu vermeiden und bildete eine der Ursachen des schlechten Geruchs und der dunklen Farbe der fertigen Ware. Fabriken, welche Dampfanlagen zur Verfügung haben, benutzten Dampfkochkessel (Abb. 309) mit Doppelwandungen bzw. eingesetzter Dampfschlange oder Holzgefäße mit eisernen oder kupfernen Dampfschlangen. Das Material kommt bei ersteren entweder auf einen Siebboden oder in einen Einhängekorb aus gelochtem Blech. Um ein Überhitzen der Leimbrühen zu vermeiden und eine gleichmäßige Erwärmung und Lösung zu fördern, wird durch eine Zirkulationspumpe die Brühe von unten abgezogen und oben wieder aufgegeben. Die Einrichtung dieses Kochapparates erlaubt, die Innenflächen vernickelt herzustellen, um eine Verunreinigung der Gelatine durch Eisen oder andere Schwermetalle zu vermeiden.

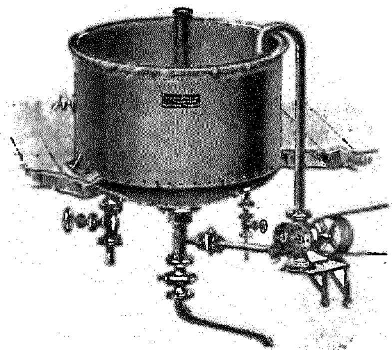


Abb. 309. Koch- und Lösegefäß für Lederleim und Gelatine von H. SCHIRM, Leipzig.

Kleinere Betriebe stellen sich die Abzüge häufig so konzentriert her, daß die Leimbrühen nach einfachem Klären durch Dekantieren, gewöhnlich unter Zusatz von schwefliger Säure oder Wasserstoffsuperoxyd zum Bleichen, sofort in die Formen

zum Erstarrenlassen ausgegossen werden können. Da in diesem Falle die Rückstände im Sudgefäß noch viel Leim enthalten, so werden sie noch heiß herausgenommen und ausgepreßt. Zum Auspressen dient gewöhnlich eine Spindelpresse. Da die Ausbeute größer ist, wenn man durch mehrere Auszüge das Leimgut erschöpft, ist es empfehlenswerter, die Kesselrückstände mehrmals mit heißem Wasser zu behandeln, bis die Brühen schwach werden und nicht mehr erstarren. Vollkommener eingerichtete Betriebe dampfen die Lösungen in Vakuumapparaten ein. Gewöhnlich werden die Brühen vor dem Eindampfen noch neutralisiert und gebleicht, meist auch filtriert. Man benutzt hierzu entweder Filterpressen oder Schwemmfilter, ähnlich wie sie zum Filtrieren von Wein und Bier dienen (Abb. 310). Gelatinelösungen werden unter allen Umständen vor dem Eindampfen filtriert (E. SAUER, *Farben Ztg.* 32, 2619 [1927]); selbst Ultrafilter wurden zu diesem Zwecke schon in Vorschlag gebracht (*F. P.* 638 871).

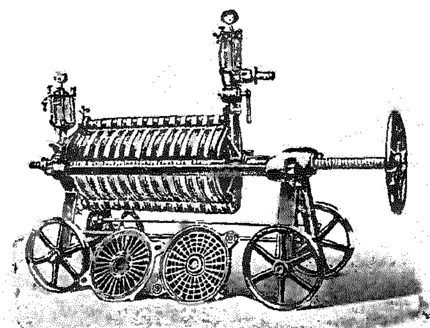


Abb. 310. Cellulosefilter für Gelatine- und Leimbrühen von H. SCHIRM, Leipzig.

Die zum Filtrieren dienenden Cellulosekuchen werden in einem besonderen Apparat geformt, noch feucht zwischen die Filterplatten gesetzt und die heißen Brühen unter Druck durchfiltriert. Das Filter muß zuerst mit kochendem Wasser angewärmt werden. Die Leimbrühen, welche am besten einen mit Dampf geheizten Vorwärmer passieren, werden einem hochstehenden Behälter entnommen, damit der Druck, unter welchem die Filtration geschieht, mindestens 0,5 *Atm.* beträgt. Nach geschehener Filtration wird die im Filter verbliebene Leimbrühe mit heißem Wasser verdrängt. Die gebrauchte Filtermasse läßt sich nach dem Reinigen immer wieder verwenden, indem man sie mit heißem Wasser zu Brei verrührt und die aufgenommenen Unreinigkeiten wieder auswäscht. Der ausgewaschene Filtermassebrei wird von neuem zu Kuchen geformt.

2. Gewinnung von Gelatine und Leim aus Knochen durch Maceration mit Säuren.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Knochen durch länger dauerndes Behandeln mit verdünnten Säuren vom phosphorsauren Calcium befreien, während die organische Substanz, das „Ossein", zurückbleibt. Da bei der Behandlung der Knochen durch Säuren gleichzeitig färbende und verunreinigende Stoffe entfernt werden, erhält man nach diesem Verfahren einen reineren und besseren Leim. Auch ist diese Methode die einzige technische brauchbare, um aus Knochen Gelatine zu erhalten.

Die Behandlung der Knochen mit Säuren erfordert große Umsicht und Sorgfalt, wenn man gute Ausbeuten und fehlerfreie Produkte erzielen will. Die Knochen können entfettet oder unentfettet zur Maceration gelangen. Ein vorheriges Zerkleinern ist zweckmäßig, wenn auch nicht unbedingt erforderlich. Es kürzt aber die Dauer der Maceration ab. Ebenso ist es ratsam, vor dem Zerkleinern die Knochen so zu sortieren, daß harte Knochen, wie Rindsknochen u. s. w., für sich verarbeitet werden, da ihre Macerationsdauer länger ist. Ebenso empfiehlt es sich, Hornschläuche, welche sich umgekehrt sehr leicht durch Säuren extrahieren lassen, für sich zu verarbeiten.

In Knochen, welche bei Temperaturen über 100° mit Benzin entfettet wurden, ist das Ossein so verändert, daß sie sich zur Maceration mit Säuren häufig nicht mehr vorteilhaft verwenden lassen. Dies hat dazu geführt, die Knochen bei niedriger Temperatur im Vakuum zu entfetten oder indischen Knochenschrot zu verwenden, dessen Fettgehalt durch Lagern der Knochen in dünnen Schichten im Sonnenbrand zerstört wurde.

Bei dem Verfahren von GRILLO und SCHRÖDER (*D. R. P.* 50 360) entfettet man die Knochen mit wasserfreiem flüssigen Schwefeldioxyd. Nach dem Verfahren

von E. BERGMANN kann man die Knochen mit kaltem oder schwach angewärmtem Benzin oder einem anderen Lösungsmittel entfetten und das Lösungsmittel durch saures Wasser oder eine Salzlösung, welche eine größere molekulare Anziehungskraft zu den Knochen haben als das Fettlösungsmittel, von den Knochen trennen (*D. R. P.* 156 062, 157406, 157 407, 161 648, 165 235). Unter Preisgabe eines bestimmten Anteils an Fett kochen kleinere Betriebe die zerkleinerten und mit schwefliger Säure angesäuerten Knochen mit Wasser aus, bevor sie sie zur Maceration bringen.

Die Extraktion des phosphorsauren Calciums aus den Knochen geschieht gewöhnlich mit verdünnter Salzsäure. Ein Ersatz dieser durch andere Säuren wurde vielfach in Vorschlag gebracht, wohl weniger aus ökonomischen Gründen, als mit Rücksicht auf Schonung der organischen Knochensubstanz, um höhere Ausbeuten und bessere Gelatine zu erzielen; denn wenn die Salzsäure auch nur in sehr verdünntem Zustande, 3—4^0 *Bé* stark, zur Anwendung gelangt, so sprechen doch noch andere Umstände mit, wie Temperatur des zur Verdünnung dienenden Wassers, Zerkleinerungsgrad der Knochen, ihr Carbonatgehalt, welcher über 10% betragen kann, z. B. bei indischem Knochenschrot, und schließlich Dauer der Einwirkung. Es tritt oft, besonders im Sommer und bei großen Macerationsgefäßen, durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Knochenmaterial eine Temperaturerhöhung ein, welche einen bedeutenden Verlust herbeiführen kann. Größere Betriebe halten infolgedessen durch künstliche Kühlanlagen die Salzsäure bei der Einwirkung auf niedriger Temperatur.

Gewöhnlich werden mehrere, 4—6 Macerationsgefäße — große runde oder ovale Holzbottiche —, zu einem kontinuierlichen System vereinigt und durch Blei- oder Guttapercharohre miteinander so verbunden, daß frische Knochen mit einer Salzsäure in Berührung kommen, welche bereits mehrere Bottiche mit Knochenmaterial passiert und sich mit Phosphat angereichert hat, so daß die Lauge nach dem Verlassen des Bottichs keine freie Säure mehr enthält. Die frische Salzsäure hingegen gelangt in den Bottich, dessen Inhalt schon am längsten der Salzsäurebehandlung unterstand und demnach mit Salzsäure erschöpft werden muß. Der Zufluß der Säure erfolgt in den Bottichen stets von oben; die Laugen werden unten abgezogen und beim nächsten Bottich oben eingeführt. Ist ein Bottich erschöpft, was man daran erkennt, daß die Konzentration bzw. das Volumgewicht der zu- und abfließenden Säure eines Bottichs gleich bleibt, so wird er ausgeschaltet und das Ossein mit Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser dient zum Verdünnen von frischer Säure.

Ein Übelstand, der bei dem systematischen Auslaugen der Knochen leicht eintritt, ist der, daß bei feingebrochenen Knochen, wenn sie frisch eingefüllt mit Laugen zusammentreffen, welche schon viel Phosphat gelöst und wenig freie Säure enthalten, zwischen dem gelösten Monocalciumphosphat der Laugen und dem Tricalciumphosphat der Knochen bzw. dem Calciumcarbonat derselben eine Umsetzung unter Bildung von Dicalciumphosphat stattfindet. Letzteres scheidet sich in fester Form aus und vereinigt sich mit den Knochen zu großen festen Blöcken, welche hartnäckig der Einwirkung der Säure widerstehen.

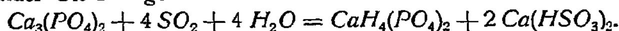
Die von den Macerationsbottichen abfließenden gesättigten Laugen (Gemisch von Monocalciumphosphat- und Chlorcalciumlösung, mit organischen Substanzen aus den Knochen verunreinigt) werden in Gruben gesammelt, geklärt und dann in Rührwerken mit Kalkmilch gefällt. Der gebildete weiße Niederschlag von Dicalciumphosphat wird ausgewaschen und in Filterpressen, Nutschen oder Zentrifugen gesammelt. In ihm soll die Phosphorsäure in citratlöslichem Zustande vorhanden sein, was man dadurch erreicht, daß man beim Ausfällen einen Kalkmilchüberschuß vermeidet. Das gefällte Phosphat, kurzweg Präcipitat (vgl. Bd. **IV**, 56) genannt, dient meist als Viehfutterbeigabe; es soll frei von schädlichen Bestandteilen, besonders Arsen (aus der verwendeten Salzsäure), sein und kann bis 45% citratlösliche Phosphorsäure enthalten. Das Trocknen des Präcipitats geschieht entweder auf Horden in geheizten Kanälen oder Kammern oder in rotierenden Trommeln mit direkter Koksheizung oder auch in Dampftrockenapparaten.

Als Ersatz für die Salzsäure bei der Maceration der Knochen kommen hauptsächlich Phosphorsäure und schweflige Säure in Frage. Läßt man wässerige Phosphorsäure auf Knochen einwirken, so entsteht eine Lösung von Monocalciumphosphat. Durch Vermischen dieser mit Schwefelsäure wird unter Ausscheidung von Gips die Phosphorsäure regeneriert und wieder zur Maceration verwendet. Die nicht benötigte Monocalciumphosphatlösung wird mit Kalkmilch zu Präcipitat ausgefällt. Soweit bekannt, hat sich dieses Verfahren nicht auf die Dauer in der Industrie behauptet. Außer der Umständlichkeit der Regeneration der Phosphorsäure dürfte auch ihre langsame Einwirkung auf die Knochen hinderlich gewesen sein.

Mehr Interesse hat stets die schweflige Säure für die Maceration der Knochen in Anspruch genommen, und zahlreiche Fabriken im In- und Auslande haben sich mit diesem Problem beschäftigt. Da sie desinfizierend und bleichend wirkt, erwartete man vor allen Dingen ein geruchloses und farbloses Gelatineprodukt. Die anfänglichen Schwierigkeiten in der Beschaffung von schwefliger Säure in hinreichender Menge und Reinheit sind überwunden.

Da die wässerige Lösung von Tricalciumphosphat in schwefliger Säure beim Kochen beträchtliche Mengen schwefliger Säure wieder entweichen läßt, während gleichzeitig ein Niederschlag von phosphorsaurem Calcium entsteht, erschien das Verfahren bei Wiedergewinnung der schwefligen Säure aussichtsreich und rentabel. Dennoch hatten die meisten Fabriken einen Mißerfolg.

Wirkt wässerige schweflige Säure in der Kälte auf Knochen ein, so löst sich das phosphorsaure Calcium nach folgender Gleichung:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,SO_2 + 4\,H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,Ca(HSO_3)_2.$$

Wird diese Lösung gekocht, so entweicht die schweflige Säure. Gleichzeitig bildet sich in der Flüssigkeit ein schwerer weißer Niederschlag von Calciumphosphat, welcher Calciumsulfit zurückhält:



$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,Ca(HSO_3)_2 = 2\,CaHPO_4 + CaSO_3 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O.$$

Der Umstand, daß der Niederschlag von Calciumphosphat auch Calciumsulfit zurückhält und hierdurch 25% der in Reaktion getretenen schwefligen Säure nicht regeneriert werden und daß das gewonnene Präcipitat stark mit schwefliger Säure verunreinigt und daher nicht verwertbar war, machte das Verfahren unrentabel, so daß es von den Fabriken, welche es eingeführt hatten, wieder aufgegeben wurde.

Nach dem *D. R. P.* 170 631 setzt man der durch Maceration der Knochen erhaltenen wässerigen Lösung von Calciumphosphat in schwefliger Säure so viel Monocalciumphosphatlösung (Superphosphatlösung) zu, daß die Reaktion beim Kochen nach folgender Gleichung verläuft:



$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,Ca(HSO_3)_2 + CaH_4(PO_4)_2 = 4\,CaHPO_4 + 4\,H_2O + 4\,SO_2.$$

Der so erhaltene Niederschlag von Dicalciumphosphat enthält nach dem Trocknen über 45% citratlösliche Phosphorsäure, während der Verlust an SO_2, welche ständig wiedergewonnen wird, gering ist.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Ossein wird mehrere Tage lang mit reinem kalten Wasser gewaschen, um alle Reste von Säure auszuziehen. Zur Herstellung von Leim kann es dann direkt verkocht werden. Dies geschieht ebenfalls in Gefäßen mit Dampfmantel oder Dampfschlangen wie beim Leimleder; doch löst sich das Ossein bei weitem nicht so leicht wie die kollagene Substanz des gekalkten Leimleders. Man muß die Brühen über dem Ossein längere Zeit nahezu auf Kochtemperatur halten, um eine Überführung der ganzen Osseinmenge in Leim zu bewerkstelligen. Die Klärung dieser Brühen von suspendierten feinen Teilchen organischer Natur erfordert ebenfalls besondere Sorgfalt. Schließlich werden die Brühen abgezogen, filtriert und eingedampft. Das Erschöpfen der Kesselrückstände geschieht wie beim Verkochen des Leimleders. Der so aus Ossein direkt erhaltene Leim ist gewöhnlich hellgelb und klar, von hoher Klebfähigkeit und großer Bruchfestigkeit und dem durch Dämpfen aus Knochen hergestellten in jeder Hinsicht überlegen.

Zur Herstellung von feiner Gelatine genügt vorstehendes Verfahren der Verarbeitung des Osseins nicht. Es ist vielmehr nötig, das Ossein ähnlich wie das Leimleder einer mehrwöchigen Einwirkung von Kalkmilch oder verdünnter Ätznatronlösung zu unterwerfen.

3. Gewinnung des Leimes aus Knochen nach dem Dämpferverfahren.

Dieses Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß den Knochen das phosphorsaure Calcium vor der Leimgewinnung nicht entzogen wird. Da infolgedessen die Reinigung des Ausgangsmaterials nicht so intensiv vorgenommen werden kann, ist das Produkt weniger rein. Das Verfahren ist jedoch das verbreitetste und überall angewendete, und die nach ihm hergestellten Produkte werden am meisten verbraucht.

Die Fabrikation zerfällt in folgende Arbeiten:

1. Das Sortieren der Knochen; 2. das Zerkleinern dieser, das „Brechen"; 3. das Entfetten; 4. das trockene Reinigen der entfetteten Knochen; 5. das nasse

Reinigen des Knochenschrots; 6. das Dämpfen und Auslaugen des gebildeten Leimes und die Filtration der Leimbrühen; 7. das Verdampfen der Leimbrühen zu Gallerte oder zu trockenem Pulver; 8. das Erstarrenlassen (Gelatinieren) der eingedampften Brühen; 9. das Schneiden und Trocknen der Leimgallerte.

Die frisch in die Fabrik kommenden Knochen stammen nicht allein von verschiedenartigen Tiergattungen, sondern sind auch stets mit allen möglichen Abfällen verunreinigt. Außer wertvolleren Gegenständen, welche gelegentlich aus Haushaltungen durch Zufall hineingekommen sind, finden sich stets Steine, Holz, Asche, Glasscherben, Austernschalen, Leder- und Schuhabfälle, Lumpen, Papier, Metalle, besonders Eisenstücke u. s. w., welche, um den mechanischen Arbeitsgang nicht zu stören, stets ausgelesen werden müssen. Dies geschieht bei größeren Betrieben auf endlosen Sortierbändern, welche durch Kraftantrieb bewegt werden.

Die Knochen werden durch einen Schüttelapparat aufgegeben und passieren zunächst einen kräftigen Elektromagneten, welcher alle Eisenstücke zurückhält. Zu beiden Seiten des Sortierbandes stehen mehrere Personen, gewöhnlich Frauen, welche die auf das Band geschütteten Knochen, die an ihnen vorübergeführt werden, nach fremden Gegenständen durchsuchen, diese entfernen und in bereitstehende Körbe oder Kasten werfen. Gewöhnlich trennt man diese Beimengungen gleich nach ihrer Gattung, also Steine, Holz, Lumpen, Glasscherben, Leder, Eisen u. s. w., jedes gesondert, um diese Abfälle für sich weiter zu verwerten. Auch gewisse Knochengattungen, z. B. die Röhrenknochen, die sich zur Beinwaren- und Knopffabrikation eignen, Hufe und Hörner, Pferdeknochen u. s. w., werden aussortiert.

Vom Sortierbande fallen die Knochen direkt in die Knochenbrecher. Diese bestehen aus 2 gegen ihre Achse verstellbaren rotierenden eisernen Walzen, welche mit auswechselbaren stählernen Zähnen oder mit gezahnten Scheiben aus Hartguß versehen sind. Gewöhnlich stellt man mehrere Brecher, oft verschiedenartiger Konstruktion, hintereinander auf, um im ersten Brecher (Vorbrecher) nur die großen Stücke, wie Köpfe, Kinnladen, Schenkelknochen, vorzuzerkleinern und dann das Feinbrechen auf die gewollte Korngröße durch die nächstfolgenden Brecher vornehmen zu lassen. Man begnügt sich gewöhnlich mit dem Brechen der Knochen auf Nußgröße und vermeidet unnötiges Feinbrechen, weil das gleichzeitig entstehende Knochenmehl geringerwertig ist. Letzteres sowie die an den Knochen hängende Erde, Asche und anderen pulverförmigen Teile enthalten gewöhnlich nicht unwesentliche Mengen Knochenfett, welche beim Entfetten gewonnen werden. Es ist deshalb empfehlenswert, auch diese in die Entfettungsapparate miteinzufüllen.

Da die Knochen meist feucht und mit anhaftenden Fleischteilen aus den Gewinnungsstätten abgeliefert werden, sind sie stets im Fäulnisprozeß begriffen. Auf Haufen gelagert, erwärmen sie sich sehr rasch unter Zersetzung von organischer Substanz und unter sehr beträchtlichem Verlust an Knochenfett. Gleichzeitig bilden sie in diesem Zustande nicht allein durch den Fäulnisgeruch, sondern auch durch die entstehenden Maden und Fliegen eine Belästigung für die Umgebung. Es ist also geboten, sowohl die ankommenden, als auch die gebrochenen Knochen raschest weiterzuverarbeiten und in trockenen Zustand zu bringen. Die oft vorgeschlagenen Desinfektionsmittel, Carbolsäure, Formaldehyd, Chlorkalk u. s. w., verfehlen ihren Zweck in doppelter Weise; zunächst sind sie nicht in so innige Berührung mit dem Knochenmaterial zu bringen, daß sie in alle Fäulnisherde, besonders die Hohlräume der Knochen, eingeführt werden können, und dann beeinträchtigen sie mehr oder weniger die Qualität des gewonnenen Leimes. Als einziges wirksames und für den späteren Fabrikationsprozeß unschädliches Desinfektionsmittel ist Schwefeldioxyd zu betrachten, welches die fast immer alkalische Knochenmasse neutralisiert, das sich bei der Fäulnis entwickelnde Ammoniak bindet, das vorhandene fettsaure Calcium zersetzt, Maden u. s. w. tötet und Fleischteile konserviert. Das Schwefeldioxyd wird meist durch Verbrennen von Schwefel hergestellt und in geeigneter Weise in die Knochenlagerräume eingeblasen.

Die zerkleinerten Knochen gelangen vermittels eines Becherwerks von dem Knochenbrecher in einen Silo, welcher sich oberhalb der Entfettungsapparate befindet, so daß sich das Füllen der letzteren, wenn ein hinreichend großer Vorrat an gebrochenen Knochen fertiggestellt ist, raschest vornehmen lassen kann.

Das Entfetten der Knochen erfolgt mit Benzin, das zweckmäßig Siedegrenzen von 110–130° haben soll.

Es geschah früher durch einfaches Auskochen mit Wasser, indem man sie in eisernen Körben vermittels eines Kranes in eiserne Kessel mit Wasser, welche über freiem Feuer erhitzt wurden, eintauchte. Auch nahm man die Heizung mit Dampf vor und konnte dann hölzerne Bottiche verwenden. Auf diese Weise war es nicht möglich, alles Fett zu gewinnen, und ein weiterer Nachteil war der, daß man gezwungen war, die nassen Knochen schnellstens weiter zu verarbeiten, um alle Fäulnis zu vermeiden. Diese Übelstände fielen alle fort, als man im Benzin ein vorzügliches Entfettungsmittel für Knochen kennengelernt hatte. Das Verfahren wurde zuerst von SELTSAM, Forchheim, in die knochenverarbeitende Industrie eingeführt (*D. R. P.* 10196 [1879]).

Die zur Knochenentfettung dienenden Apparate sind einfache Extraktionsapparate (s. Bd. IV, 793), die 1500–10 000 *kg* Knochenschrot fassen.

Die Dämpfe des Entfettungsmittels werden von unten in einen stehenden, geschlossenen, mit Siebböden versehenen, schmiedeeisernen, zylinderförmigen Extraktor geleitet, der mit den zerkleinerten Knochen gefüllt ist. Zum Verdampfen des Benzins ist auf dem Boden des Zylinders ein Dampfheizkörper, gewöhnlich eine Dampfschlange, eingebaut. Durch die Kondensation der Benzindämpfe auf

den zu entfettenden Knochen steigt die Temperatur der letzteren immer höher und erreicht schließlich den Siedepunkt des in den Knochen eingeschlossenen Wassers, welches nun auch zu verdampfen beginnt und sich den Benzindämpfen beimengt. Haben die Knochen die Temperatur des Siedepunktes der Benzindämpfe angenommen, so wird kein Benzin mehr kondensiert, und es entweichen die Benzindämpfe, mit den Wasserdämpfen gemischt, am oberen Teil des Entfettungszylinders durch ein weites Rohr, welches nach einem mit Wasserabscheider versehenen Kühlersystem führt. Das am Boden des Entfettungsapparates sich ansammelnde Knochenfett wird von Zeit zu Zeit in ein geschlossenes gußeisernes Gefäß abgelassen und hier durch direkt eingeleiteten hochgespannten Dampf von den letzten Resten Benzin durch Ausblasen befreit. Nach beendigter Extraktion werden zur Entfernung der Benzindämpfe die Knochen ausgedämpft und der Extraktor entleert, da sonst Entzündungen des entfetteten Materials vorkommen können. Das im gußeisernen Sammelgefäße befindliche Fett wird nach dem Abtreiben des Benzins in einen innen ausgebleiten Behälter abgelassen, wo es gereinigt und geklärt wird. Man kocht es gewöhnlich mit *konz.* Schwefelsäure und eingeleitetem direkten Dampf, um eine Zersetzung der fettsauren Salze und eine Zerstörung beigemengter Unreinigkeiten herbeizuführen, dann zieht man es vom Bodensatz in hölzerne Versandfässer ab (s. Fette, Bd. V, 179).

Die Ausbeute an Knochenfett schwankt je nach Art der Knochen zwischen 5 und 10%. Die entfetteten Knochen müssen vollkommen staubtrocken sein und dürfen nicht nach Benzin riechen. Sie werden dann einer trockenen Reinigung in einer Siebtrommel (Scheuertrommel, Poliertrommel) unterworfen, um anhängenden Staub und Fleischteile zu entfernen. Das gewonnene Mehl — Scheuer- oder Poliermehl genannt — wird als Düngemittel verwendet. Zum Zwecke der nachfolgenden, möglichst durchgreifenden Entleimung werden die polierten Knochen einer weiteren Zerkleinerung in sog. Knochenschrotbrechern unterzogen. Das dabei abfallende Mehl — Brechermehl — wird als gedämpftes Knochenmehl, gewöhnlich mit einem garantierten Gehalte von 4% N und 20% P_2O_5 in den Handel gebracht.

Wollte man den so erhaltenen Knochenschrot, der durch das nachträgliche Brechen etwa in Haselnußgröße gebracht ist, direkt auf Leim verarbeiten, so würde man in vielen Fällen eine dunkle Ware von ungleichmäßiger Farbe und widerlichem Geruche erhalten. Unterwirft man hingegen den Knochenschrot einer weiteren nassen Reinigung, welche die wasserlöslichen färbenden und riechenden Bestandteile entfernt, so erhält man einen nahezu geruchlosen, hellgelben Leim. Die nasse Reinigung wird in der Weise vorgenommen, daß man den feingebrochenen, von allem Mehle befreiten Knochenschrot mehrere Tage in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure von etwa 1° *Bé* badet.

Man füllt große Holzbottiche, in welchen sich ein hölzerner Siebboden befindet, mit dem Knochenschrot und läßt aus einem Vorratsbehälter die verdünnte Lösung von schwefliger Säure darauflaufen. Man erneuert das Bad jeden Tag, bis sich das ablaufende Wasser nicht mehr gelb färbt. Wesentliche Mengen von phosphorsaurem Calcium werden bei diesem Prozesse nicht gelöst.

Der Knochenschrot, „Leimgut", ist nun fertig zur Entleimung. Die Verarbeitung des Leimguts muß der nassen Reinigung ohne Zeitverlust angeschlossen werden, da nasser Knochenschrot leicht in Fäulnis übergeht, die dem daraus gewonnenen Leim üblen Geruch erteilt.

In der nebenstehenden Übersicht (Tabelle IV) sind die wichtigsten *D. R. P.*, betreffend Vorbehandlung, Entfettung, Bleichung u. s. w. von Knochen für die Gelatine- und Leimherstellung, kurz angeführt, aber ohne apparative Einrichtungen.

Der Entleimungsprozeß zerfällt in 2 Phasen: 1. In die Überführung der Knochensubstanz in Leim durch Dämpfen des Knochenschrots in geschlossenen schmiedeeisernen Zylindern bei einem Dampfdrucke bis zu 1 *Atm.* und 2. in die Auslaugung des gebildeten Leimes mit heißem Wasser.

Die Apparate, in welchen das Entleimen vorgenommen wird, sind Dampffässer (s. Bd. **III**, 536).

In ihrer Form sind sie aufrechtstehende schmiedeeiserne Zylinder, welche man nicht zu groß, etwa von 2000 *l* Inhalt, wählt und zu Batterien von je 3–4 Stück vereinigt. Um Wärmeverluste zu vermeiden, sind sie mit Isoliermasse umhüllt. Oben befindet sich ein Mannloch zum Einfüllen des Knochenschrots, unten ein solches zum Entleeren des entleimten Schrotes. Der Boden ist mit einem eisernen Siebboden bedeckt. Ferner sind ein Sicherheitsventil und ein Manometer vorhanden. Dampfleitungen münden unter dem Siebboden und oben nahe am Deckel. Ebenso befindet sich oben und unten eine Entlüftungsleitung. Ein System von Rohrleitungen gestattet ferner das Zuführen von heißem

Tabelle IV. Vorbehandlung der Knochen; Entfettung, Bleichung derselben u. dgl.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
16 222	R. HAGEN und F. SELTSAM	Vorbehandlung der Knochen mit Oxalsäure
16 810	E. V. POEPINGHAUSEN	Entfettungsapparat
19 479	H. OHLERT	Darren der Knochen nach der Entfettung
19 588	H. HIERZEL	Trocknung der Knochen im Vacuum
30 565	TH. BERLINER	Reinigung trockener Knochen in rotierenden Trommeln durch gegenseitige Scheuerung
79 156	W. GRILLO und SCHRÖDER	Behandlung der Knochen mit SO_2 unter Druck in der Wärme
144 398	RHEIN. GELATINEWERK HAMBORN	Behandlung der Knochen mit SO_2 unter Druck bei gewöhnlicher Temperatur
100 065	R. NITHACK und A. WIEGAND	Aufschluß der Knochen mit NH_3 unter Druck und darauffolgende Fällung des Leimes mit Bisulfat
169 997	H. HILBERT und	Vorbehandlung feinstgemahlener Knochen mit H_2O
172 169	BAYR. A. G. F. CHEM. FABR	Bleichung feinstgemahlener Knochen in bekannter Weise
177 625	M. SIEGFRIED	Vorbehandlung mit NH_3
167 299	O. SCHNEIDER	Maceration mit O_2-abgebenden Salzen
267 630	H. BÜNZEL	Maceration mit Perverbindungen (nach *E. P.* 5676 [1911] wird Chromleder mit H_2O_2 oder Na_2O_2 entgerbt; vgl. auch *F. P.* 456 261)
413 683	H. A. KRAUS	Vorbehandlung mit O_3 (vgl. die Herstellung photographischer Gelatine nach S. E. SHEPPARD und der KODAK-GES., *E. P.* 235 211, 245 456)
242 150	FR. V. GIRSEWALD	Dämpfung unter starkem Druck bei hoher Temperatur
449 702	A. H. TOD	Physikalische Reinigung durch Behandlung mit Schwerflüssigkeiten (*F. P.* 602 615)
301 694	SCHEIDEMANDEL A.-G.	Fettextraktion stark getrockneten Materials

Wasser von oben in die Dämpfer und das Überdrücken von Leimbrühe von einem Dämpfer in den anderen, um sie anzureichern. Mit dem Dämpfersystem ist ein hochstehender Behälter für heißes Wasser und ein solcher für die Aufnahme von Leimbrühe verbunden.

Wenn das Leimgut eingefüllt ist, wird zunächst Dampf von oben in die Dämpfer eingelassen und die entweichende Luft und das sich bildende Kondensat am Boden abgeführt. Sowohl die entweichende Luft als auch das erste Kondensat sind übelriechend und werden deshalb auf passende Weise abgeleitet und unschädlich gemacht. Wenn alle Luft ausgetrieben und das Leimgut angewärmt ist und schließlich nur noch reiner Dampf austritt, wird der Hahn am Boden geschlossen, der Dampfdruck bis auf etwa $^1/_2$ *Atm.* gesteigert und etwa $^1/_2{}^h$ auf dieser Höhe belassen. Dem Dampfdruck von 0,5 *Atm.* entspricht eine Temperatur von etwa 110°. Die organische Substanz der Knochen wird bei dieser Temperatur und bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Leim übergeführt und löslich gemacht, so daß sich bei der nachfolgenden Behandlung mit heißem Wasser Leimbrühe ergibt. Zu diesem Zwecke wird zunächst der auf dem Dampffaß stehende Druck wieder aufgehoben und dann kochendes Wasser aus dem Heißwasservorratsbehälter zugeführt. Nach etwa 2^h Einwirkung hat sich eine ziemlich starke Leimbrühe gebildet, die im Durchschnitt 18% Leim enthält. Sie wird in den Leimaufnahmebehälter abgelassen. Hierauf wird von neuem Dampfdruck gegeben und wieder mit heißem Wasser ausgelaugt. Selbstverständlich sind die späteren Auszüge von geringerem Leimgehalte. Da ihre direkte Weiterverarbeitung unwirtschaftlich wäre, reichert man sie in der Weise an, daß man sie an Stelle von heißem Wasser auf frische angedämpfte Knochen gibt.

Durch das abwechselnde Dämpfen und methodische Auslaugen werden die Knochen so weit entleimt, daß sich auf die verbleibenden Rückstände nur $^1/_2$% *N*, auf die Trockensubstanz berechnet, ergibt. Durch das Entziehen der leimgebenden Substanz werden die Knochen brüchig und zerreiblich; bei guter Entleimung dürfen auch die größeren Stücke keinen harten Kern mehr enthalten. Die Brühen werden

gewöhnlich in einem Behälter vereinigt. Manche Fabriken halten jedoch auch die ersten Brühen für sich, da diese Leim von besserer Qualität liefern.

Der Dämpferbetrieb ist meist kontinuierlich, da eine Unterbrechung leicht eine Qualitätsverminderung herbeiführt. Aus diesem Grunde werden die Leimbrühen auch sofort weiter verarbeitet, indem sie, filtriert oder unfiltriert, meist in Vakuumapparaten zur Eindampfung kommen. Die Filtration geschieht entweder durch Asbest-Cellulose-Schwemmfilter oder durch Cellulosekuchen in Filterpressen. Es ist selbstverständlich, daß die Brühen dabei nicht abkühlen oder gar gelatinieren dürfen. Um einem Verderben der Leimbrühen vorzubeugen, werden sie häufig mit etwas schwefliger Säure angesäuert, welche gleichzeitig bleicht. Ihre Menge muß so gering sein, daß die Eindampfapparate, welche zum Teil aus Eisen bestehen, nicht angegriffen werden können. Die Leimbrühen werden meist auf 25—35% Trockensubstanz eingedampft. Die Konzentration wird z. B. mittels des Gelatinometers oder der Leimspindel von SUHR kontrolliert; diese besteht aus einem Aräometer mit Thermometer zur Korrektur des Gehalts an Leimsubstanz, wie er sich bei einer Temperatur von 75° ergibt.

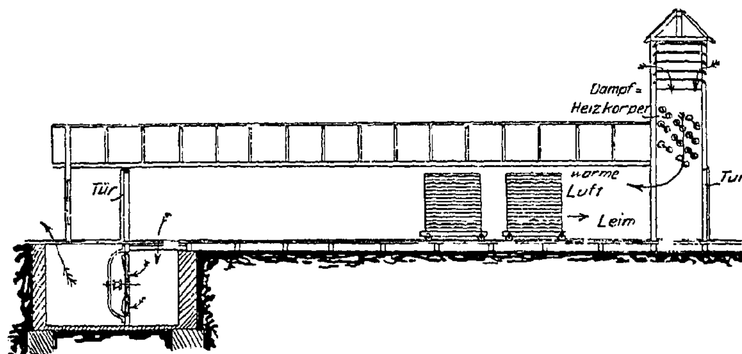


Abb. 311. Schnitt durch ein Leimtrockenhaus von J. FELS, Berlin.

Die eingedampften Brühen werden in Holzbottichen oder auch ausgebleiten Holzgefäßen gesammelt, dann häufig nochmals durch Behandlung mit schwefliger Säure angesäuert und gebleicht — oft auch noch, gewöhnlich unnützerweise, mit Chemikalien versetzt — und dann in Holzkästen oder verzinkten Eisenblechkästen zum Gelatinieren (Erstarren) ausgegossen. Die Leimgallerte, deren Abkühlung man möglichst, ev. durch künstliche Kühlung, zu beschleunigen hat, um Zersetzung und Fäulnis zu verhindern, wird nach dem vollständigen Erstarren in Blöcke zerteilt und diese durch eine Schneidemaschine in Tafeln — fast jede Fabrik hat ihr eigenes Format — geschnitten. Letztere werden dann auf Netze aus Bindfaden oder Baumwollzwirn, welche auf Holzrahmen gespannt sind, gebracht und im heißen Luftstrome getrocknet (Abb. 311; vgl. E. SAUER, Kunstdünger-Ztg. 24, 143, 171 [1927]). Zu diesem Zwecke werden die mit Leimtafeln beschickten Rahmenwagen auf Schienengleisen einem auf etwa 30—45° erwärmten Luftstrome entgegengefahren. Die frische Luft tritt in der Richtung der Pfeile ein und wird durch Rippenrohre, welche mit Dampf geheizt sind, vorgewärmt. Am anderen Ende des Gebäudes befinden sich Ventilatoren, welche die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft absaugen. Der Trocknungsprozeß ist eine der wichtigsten Operationen und erfordert eine ständige, strenge Beaufsichtigung.

Die aus der Trocknung kommenden Gelatine- bzw. Leimtafeln haben eine glatte glänzende Oberfläche und sind nach dem Abstauben auf den Netzen direkt versandbereit. Die dünnen Gelatineblätter werden gewöhnlich mit einer Vorrichtung zusammengepreßt und gebündelt. In der nachfolgenden Übersicht sind die wichtigsten *D. R. P.*, betreffend das Schneiden, das Tafellegen, das Trocknen und die damit zusammenhängenden Operationen, kurz zusammengestellt.

Tabelle V. Schneiden, Tafellegen u. dgl.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
83 968	P. C. Hewitt	Vorrichtung zur Herstellung von Leimtafeln
109 391	C. Wolff	Transportvorrichtungen für Leimtafeln
114 406	Leimfabrik Hamborn	Befeuchtung der Leimgele zwecks Erleichterung des Schneidens
147 636	G. F. Bögel	Leimschneidvorrichtung mit selbsttätiger Zuführung und Auflegung
167 037	A. Wolff	Leimschneidvorrichtung mit selbsttätiger Trockennetzeinrichtung
168 555	F. Krebs	Leimschneidvorrichtung mit selbsttätiger Auflegung auf Horden
176 470	O. Koepff	Gelschneide- und Transportvorrichtung
220 138	Langheck & Co.	Gelzerschneidung mit erhitzten Messern
317 761	J. Lederer	Leimauflegevorrichtung
69 463	F. A. Wolff	Tafelgieß- und Trockenapparat mit laufendem Band
81 285	P. C. Hewitt	Kühlung von Leimtafeln auf synchron laufenden, einander berührenden Walzen
126 608	L. L. Kelsey	Vorrichtung zur Leimtafelherstellung
296 522	Scheidemandel A.-G.	Perlleim und Kugelgelatine durch Einfallenlassen des Gels in mit Wasser nicht mischbare Kühlflüssigkeit
298 386	"	Öle als Kühlflüssigkeit
302 853	"	Regelung des spezifischen Gewichtes der Kühlflüssigkeit
408 192	Scheidemandel A.-G., D. Sakom und P. Askenasy	Zwischenkühlflüssigkeit
419 927	"	Tiefgekühltes Lösungsmittel als Kühlflüssigkeit
422 778	"	Kühlbadfolge: Tetrachloräthan, Benzol, Wasser
434 443	"	Anordnung besonderer Siebböden
434 011	"	Perlleimgewinnung
437 346	"	Siebboden dazu (vgl. *D. R. P.* 296 522)
452 623	"	Rotierende Kühlflächen als Tropfenfänger für Perlleim
439 357	Scheidemandel A.-G.	Vorrichtung zu den vorhergehenden Verfahren (*A. P.* 1 614 636)
476 328	"	Gelzerkleinerung durch quer zur Verschiebungseinrichtung hin- und hergehend bewegte Siebböden (vgl. *D. R. P.* 437 346)
477 122	"	Zerkleinerungsvorrichtung
477 188	Scheidemandel A.-G. und A. Obersohn	Kühlflächen mit Rollen in der Fortbewegungsrichtung
301 412	A.-G. f. Chem. Ind.	Leimgießgefäß
358 717	R. A. McQuitty	Rotierende Trommel für Dünnblattgelatine-Herstellung
441 278	Comp. de Mat. Colorantes	Gelzerkleinerung

Tabelle VI. Trocknung.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
57 706	H. Heyne	Trocknung unter Zusatz flüchtiger, mit Gelatine nicht mischbarer Flüssigkeiten
112 117	Th. Lomas	Trocknung von durch gelochte Platten gepreßter dickflüssiger Gelatine
312 100	O. Ruf	Trocknung schaumförmiger Gelatine
323 845	Goslaer Apparatebau	Eindickung durch sprühartige Verteilung
136 334	B. L. Kelsey	Trockenvorrichtung
232 715	H. Schimmel	"
134 110	M. Kuhnt	Haspel und laufendes Band für Geltrocknung

Die entleimten Knochen werden noch heiß aus den Dämpfen entleert. Man bringt sie dann entweder auf Haufen, in welchen sie fermentieren und — unter

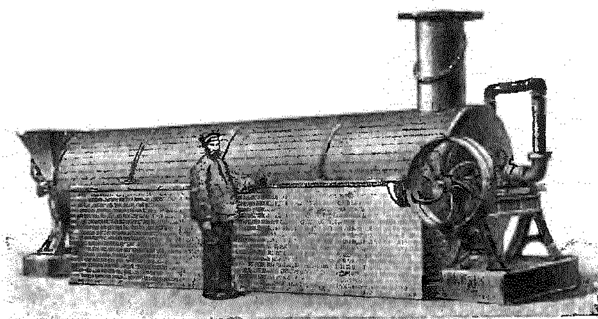


Abb. 312. Trockentrommel für entleimten Knochenschrot von H. SCHIRM, Leipzig.

Abspaltung von Ammoniak aus den verbliebenen Resten von organischer stickstoffhaltiger Substanz — trocknen, oder man trocknet sie direkt auf geheizten eisernen Platten oder in rotierenden Trommeln, welche durch Dampf oder durch Feuergase erhitzt werden (Abb. 312).

Nach dem Trocknen wird der entleimte Knochenschrot in Kugelmühlen gemahlen und kommt dann als entleimtes Knochenmehl mit 0,5—1% N und 30—32% P_2O_5 in den Handel. Zuweilen wird es auch in Knochenmehlsuperphosphat übergeführt, indem man es mit Schwefelsäure von 60° *Bé* aufschließt (vgl. Bd. **IV**, 27).

4. Andere Verfahren.

Die vorstehend geschilderten Fabrikationsmethoden für Gelatine und Leim sind diejenigen, wie sie gebräuchlich sind und sich bei Sorgfalt und Sachkenntnis im Großbetrieb allgemein bewährt haben. Die zur Ausführung der Verfahren nötigen Apparaturen sind in den Fabriken selten übereinstimmend, und fast jede Fabrik ist von der anderen abweichend eingerichtet, was nicht allein durch die Art des Rohmaterials und die Größe der Produktion, sondern auch durch die Eigenart der die Maschinen und Apparate liefernden Spezialisten bedingt ist.

Die Patentliteratur zeigt, daß auch die Fabrikationsmethoden selbst häufig nur scheinbaren Verbesserungen unterworfen werden, deren wirtschaftliche Erfolge in den wenigsten Fällen zur allgemeinen Kenntnis der Interessenten gelangen. Alle Vorschläge, die, oft von unberufener Seite, für die Leim- und Gelatinefabrikation gemacht und patentiert wurden, hier zu besprechen, würde mehr zur Verwirrung als zur Aufklärung beitragen; es seien deshalb im Anschluß an die vorhergehenden Übersichten nur noch die wichtigsten Patente betreffend die Härtung und Fertigstellung in der folgenden Übersicht kurz angeführt.

Tabelle VII. Härtung, Fertigstellung u. dgl.

D. R. P.	Inhalt	Inhaber
91 505	*Schering*	Unlösliche Gelatine durch gasförmigen Formaldehyd
104 365	„	„ „ „ „ „
116 446	„	„ „ „ beliebige Aldehyde
116 800	„	„ „ „ Acrolein
128 035	KOCH und LIEBMANN	Härtung mittels $Al(CH_3 \cdot CO_2)_3$
317 963	H. GRÜNWALD	Härtung mit Albumin-Formaldehyd
449 811	*I. G.*	Härtung mit Gemischen an sich nicht härtender Stoffe

5. Bleichen von Leim und Gelatine.

Leim hat, wenn er aus der Fabrikation kommt, in der Regel eine gelbe bis braune Farbe und die Gelatine einen gelben Stich. Es war von jeher das Streben der Fabrikanten, die Ware stark zu bleichen, um ihr ein ansprechenderes und reineres Aussehen zu geben. Das häufigst verwendete Bleichmittel ist schweflige Säure.

Die Eigenschaft der stickstoffhaltigen organischen Gewebe, schweflige Säure zu absorbieren, ist bis zu einem gewissen Grade dem Leim und der Gelatine verblieben, so daß schweflige Säure, welche von Gallerten aufgenommen worden ist, sich beim Trocknen nicht vollständig verflüchtigt. Ein Teil der so in die Gallerte

aufgenommenen schwefligen Säure wirkt bleichend auf die vorhandenen Unreinigkeiten und hellt mithin die Farbe der Ware auf. Zu einer wirksamen Bleichung gehört nicht allein ein ziemlicher Überschuß von schwefliger Säure, sondern auch Erwärmen der Leimlösung. Beides kann der Qualität der Ware schädlich werden; der Säuregehalt ist auch sonst unerwünscht, da er empfindliche Farben, mit denen Papier, Leder oder andere Stoffe gefärbt sind, beim Leimen verändert und die Ware fleckig machen kann. Ein stark sauer reagierender Leim gilt als übermäßig gebleicht und als nicht einwandfrei. Obwohl die schweflige Säure stark konservierend und fäulniswidrig auf die Leimbrühen wirkt, nimmt man das Bleichen erst nach dem Eindampfen vor, um zu vermeiden, daß die Metallteile der Verdampfapparate durch die Säure angegriffen werden. Die eingedickten Brühen werden in Holzbottichen oder in hölzernen Kästen gesammelt (Abb. 313). Die Gefäße haben am Boden eine Heizschlange, um mit Dampf oder heißem Wasser die Brühen anzuwärmen. Durch ein zweites Rohr mit zahlreichen kleinen Löchern wird Schwefeldioxyd in die Brühe eingeführt. Letzteres entnimmt man entweder einer Stahlflasche mit flüssigem Schwefeldioxyd, welche man zur Kontrolle der Menge der anzuwendenden Säure auf eine Waage stellt, oder man erzeugt das Gas durch Verbrennen einer gewogenen Menge Stangenschwefel in einem geschlossenen gußeisernen Ofen durch Einführen von Druckluft.

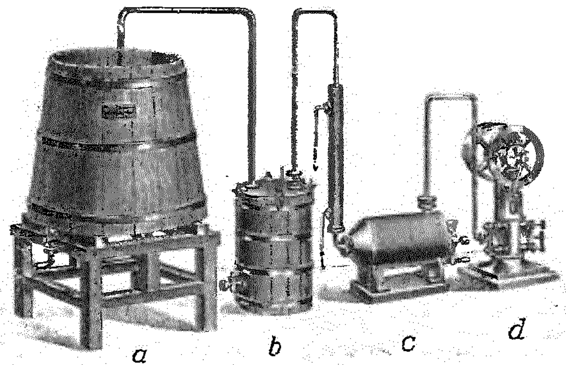


Abb. 313. Vorrichtung zum Bleichen von Leimbrühen mit schwefliger Säure, welche durch Verbrennen von Schwefel hergestellt wird, von A. SCHIRM, Leipzig.
a Bleichbottich; *b* Waschvorlage; *c* Schwefelverbrennungsofen; *d* Luftpumpe.

Vielfach verwendet man auch Wasserstoffsuperoxyd zum Bleichen, das ebenfalls außerdem noch konservierend wirkt. Auch hier muß der Prozeß in Holzgefäßen vorgenommen werden, u. zw. unter Zusatz von Ammoniak, da Wasserstoffsuperoxyd nur in alkalischer Lösung wirkt. Erwärmen und Rühren ist auch hier notwendig.

Früher suchte man die Bleichwirkung der schwefligen Säure durch Zusatz von Zinkstaub zu erhöhen, wobei sich Hydrosulfite bilden. In neuerer Zeit verwendet man auch das Natriumhydrosulfit selbst. Dieses wird z. B. unter der Bezeichnung „Blankit" von der *I. G.* in den Handel gebracht oder als Decrolin und für die Leimbleicherei empfohlen (s. auch Bleicherei, Bd. **II**, 491). Verwendung findet auch Aktivin (Bd. **I**, 192; J. HAUSNER, *Kunststoffe* **16**, 242 [1926]). Die schweflige Säure dürfte sich jedoch in der Mehrzahl der Betriebe als Bleichmittel behauptet haben.

Klärmittel für Leim- und Gelatinebrühen. Die ganze Fabrikationsweise bringt es mit sich, daß die Leim- und Gelatinebrühen durch suspendierte Fremdkörper getrübt sind. Das Klären spielt deshalb neben der keineswegs leichten Filtration der Brühen besonders bei Leim eine Rolle; Gelatinelösungen sind gewöhnlich durch Filtration leicht ganz blank zu erhalten; wenn eine Klärung notwendig wird, benutzt man dieselben Mittel wie bei Leim.

Als verwerflichstes, aber am häufigsten vorgeschlagenes Mittel sind Lösungen von Alaun oder Aluminiumsulfat zu bezeichnen. Alaunlösung gibt mit einer wässerigen Lösung von Chondrin – und dieses dürfte sich stets in Leimbrühen finden – einen voluminösen weißen Niederschlag, welcher Verunreinigungen mit niederreißt. Auch bildet Alaun mit Fremdstoffen in der Leimbrühe unter Umständen

einen unlöslichen Niederschlag, welcher klärende Wirkung besitzt. Die durch Alaun- oder Aluminiumsulfatzusatz zu erreichende Klärung hat jedoch eine bedenkliche Wirkung auf das fertige Produkt. Es ist bekannt, daß man Alaunlösungen zum Härten von Gelatineschichten verwendet, z. B. von entwickelten und fixierten Gelatinetrockenplatten, von photographischen Gelatinebildern und anderen Gelatineüberzügen, um sie widerstandsfähiger gegen Wasser und mechanische Einwirkungen zu machen. Was hier ein Vorzug ist, empfindet der Verbraucher von Leim und Gelatine aber als Nachteil. Leim- und Gelatineprodukte, deren Brühen mit Aluminiumsalzen in Berührung waren, haben eine viel geringere Aufnahmefähigkeit für Wasser (Quellfähigkeit); das Klebevermögen ist geringer, und die Gallerten haben an Elastizität verloren, sind „kürzer" geworden. Es muß deshalb jeder vorsichtige Fabrikant ängstlich vermeiden, Alaun oder andere Aluminiumsalze mit seinen Zwischenprodukten in Berührung zu bringen.

Ein anderes beliebtes Mittel, hauptsächlich zum Klären von Gelatinebrühen, ist das Albumin. Man verwendet sowohl das Hühnereiweiß als auch das Bluteiweiß. Für farblose Gelatine kommt natürlich nur das erstere in Frage. Die Wirkung des Albumins beruht darauf, daß es in heißen Lösungen koaguliert und die trübenden Stoffe mit niederreißt. Man verfährt in der Weise, daß man den nicht zu heißen Gelatinebrühen das in Wasser gelöste Albumin zufügt und dann rasch erhitzt, um das Eiweiß zum Koagulieren zu bringen. So einfach dieses keineswegs billige Verfahren scheint, so ist doch nicht immer mit Sicherheit eine befriedigende Klärung der Brühen zu erreichen, aber häufig ist eine Verminderung der Qualität des so geklärten Produkts die Folge.

Ein billiges Klärmittel, mit dem man unter gewissen Voraussetzungen gute Erfolge erzielen kann, ist das Monocalciumphosphat. Voraussetzung ist, daß die Brühen schwach sauer sind, alkalische müssen — am besten mit Phosphorsäure — angesäuert werden. Das zu verwendende Monocalciumphosphat muß aus Phosphaten hergestellt sein, welche sonst keine löslichen Salze oder gar organische Verbindungen enthalten, die in die Gelatinebrühen übergehen könnten. Die aus geeigneten Phosphaten durch Aufschließen mit Schwefelsäure hergestellten Superphosphate werden ausgelaugt und von der so erhaltenen Superphosphatlösung eine durch Versuch festzustellende Menge der etwa 60—70° heißen Gelatinebrühe zugefügt. Hierauf neutralisiert man mit reiner Kalkmilch mit der Vorsicht, einen Kalküberschuß zu vermeiden. Der sich bildende Niederschlag von Dicalciumphosphat reißt alle Verunreinigungen mit nieder, und es entsteht eine sehr blank geklärte Brühe. Auch hier kann das Klären vereitelt werden oder Nachteile im Gefolge haben. Gewisse Salze und Säuren, welche in der Leimbrühe vorhanden sein können, bewirken ein unvollständiges Abscheiden des Niederschlags oder sind die Ursache, daß sich ein Teil des zugesetzten Kalkes in der Brühe löst, welcher sich dann beim Trocknen der Gallerte ausscheidet und die Tafeln undurchsichtig (blind) macht oder einen Ausschlag auf der sonst glänzenden Oberfläche erzeugt. Von Patenten zur Nachbehandlung, Reinigung und Bleichung sind folgende zu nennen:

Tabelle VIII. Nachbehandlung, Bleichung, Reinigung u. dgl.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
48 146	I. WIDMER	Bleichung mit Zinkstaub und Oxalsäure
185 862	M. SIEGFRIED	Reinigung mittels OH'-haltiger Flüssigkeiten
187 261	*I. G.*	Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure als Bleichmittel
234 859	E. HAUCK	Reinigung mittels SO_2 und Alaun
293 188	ELKEKTRO-OSMOSE A. G.	Elektroendosmotische Wanderung des Glutins (*A. P.* 1 235 064, 1 577 660, 1 577 642; *E. P.* 210 748; vgl. SHUMPEI OKA, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 30, 396 [1927])
293 762	"	"
85 340	P. C. HEWITT	Reinigung mittels Casein

Sonstige Zusätze. Außer den vorstehend angeführten Bleich- und Klärmitteln verwendet man noch andere Zusätze, welche dem fertigen Leim ein vorteilhafteres Aussehen für den Handel geben sollen oder welche geeignet sind, die Ausbeute zu erhöhen. Bei Gelatine sind diese Zusätze so gut wie ausgeschlossen. Man verwendet höchstens, um die Elastizität zu erhöhen, etwas Glycerin; doch dürfte sich auch dieser Zusatz nicht überall eingebürgert haben.

Da der Leim noch weniger ein einheitliches chemisches Produkt darstellt und keine charakteristischen Eigenschaften für Reinheit hat, liegt die Versuchung nahe, ihn zu fälschen. Zusätze in größeren Mengen, wie von Dextrin, Caseinleim u. s. w., haben sich nicht bewährt und sind zu leicht erkennbar, so daß nur geringe Mengen von Stoffen, welche das Aussehen des fertigen Produkts vorteilhafter machen, als Zumischungen in Frage kommen. Vor allen Dingen sind dies Bleiweiß und Zinkweiß (Lithopone) sowie gefälltes Bariumsulfat (Blanc fixe), welche zum Zwecke der Trübung und Hellerfärbung der Leimgallerte vor dem Erstarren beigerührt werden. Man hat dabei die Absicht, dem gewöhnlich bräunlich klaren Knochenleim das Aussehen von Lederleim zu geben, welcher undurchsichtig getrübt ist. Andere Zusätze mineralischer Art werden selten gemacht. Eine Prüfung des Aschengehalts, welcher bei Leim 2—3 % nicht übersteigen soll, gibt über mineralische Beimengungen Aufschluß.

Eigenschaften von Glutin, Gelatine und Leim. (Vgl. O. GERNGROSS, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 85 [1925]; **42**, 968 [1929].) Die hervorragendsten physikalischen Eigenschaften, Klebkraft und Gelatinierungsvermögen der wässerigen Lösungen, wurden bereits eingangs erwähnt. Bei der reinsten Form der Gelatine, dem Glutin, prägen sich beide letztgenannten Eigenschaften am meisten aus; doch ist bis jetzt keine Methode vorhanden, um den Gehalt an Glutin in Gelatine mit Sicherheit festzustellen und eine Grenze zwischen beiden zu ziehen.

Reinste Gelatine, wie sie in dünnen, farblosen, durchsichtigen Blättern in den Handel kommt, quillt rasch in kaltem Wasser zu einer durchsichtigen elastischen Masse auf, welche sich in heißem Wasser zu einer farblosen, durchsichtigen, geschmacklosen neutralen Flüssigkeit löst, deren Gelatinierungsvermögen so groß ist, daß sie bei etwa 1 *g* Gelatine auf 100 *g* Wasser über 0° noch zu einer schwachen Gallerte erstarrt. Die Festigkeit dieser Gallerte ist umso größer, je höher der Gehalt an Gelatine ist. In gleicher Weise steigt auch deren Schmelzpunkt, wenn der Gelatinegehalt der Gallerte zunimmt (J. EGGERT und J. REITSTÖTTER, *Ztschr. physikal. Chem.* **123**, 363 [1926]). Die Quellungswärme beträgt pro 1 *g* Gelatine 5,7 *Cal.*; die ersten von trockener Gelatine aufgenommenen Wassermengen entbinden pro 1 *Mol.* Wasser mehr Wärme als die späteren. Die Quellung wird durch Fremdstoffe beeinflußt (HOFMEISTER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 210 [1891]). Was die Gelatinierung beschleunigt, also die Elastizität vergrößert, setzt die Quellbarkeit herab und umgekehrt. Quellungshemmende Salze sind: Natriumsulfat, -tartrat, -citrat, -acetat; quellungsfördernde Salze: $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $NaClO_3$, $NaNO_3$, $NaBr$. Die Gallerte nimmt aus Salzlösungen Wasser und Salze auf, u. zw. steigt die Wasseraufnahme mit der Salzkonzentration bis zu einem Maximum und nimmt dann ab; die Salzaufnahme hingegen nimmt annähernd proportional mit der Salzkonzentration zu. Besonders beträchtlich ist der Einfluß von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen auf die Quellung (K. SPIRO, WO. OSTWALD, J. LOEB, MICHAELIS; vgl. auch R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 5. Aufl., 2. Teil, 230 ff. Leipzig 1927). Als Unterlage zur Feststellung des Glutingehalts von Gelatinesorten läßt sich der Schmelzpunkt nicht benutzen, da 2 Gallerten von verschiedenem Schmelzpunkt, miteinander verschmolzen, nicht eine Gallerte ergeben, deren Schmelzpunkt das arithmetische Mittel der Schmelzpunkte der Komponenten darstellt.

Gelatine ist in Alkohol unlöslich; ihre warme, wässerige Lösung wird durch Alkohol ausgefällt. Wird Gelatine (oder Leim) in trockenem Zustande erhitzt, so bläht sie sich auf, entwickelt flüchtige und gasförmige Produkte, welche nach verbranntem Horn riechen, und es verbleibt eine schwer verbrennliche voluminöse Kohle. Trockene Gelatine, längere Zeit auf eine Temperatur von über 100° erhitzt, ohne daß es zu einer äußerlich sichtbaren Zersetzung kommt, verliert die Eigenschaft, in kaltem Wasser aufzuquellen; sie löst sich in ihm und gibt, je nach der Wassermenge, eine mehr oder minder dickflüssige Lösung von viel geringerer Klebefähigkeit, deren Gelatinierungsvermögen verlorengegangen ist. Die Eigenschaft, zu gelatinieren, geht ebenfalls verloren, wenn man eine wässerige Gelatinelösung längere Zeit erhitzt (O. PRINGSHEIM und O. GERNGROSS, *B.* **61**, 2090 [1929]). Ein gleiches geschieht, mehr oder minder rasch, je nach der Konzentration, wenn Gelatinelösungen mit Säure oder Alkali gekocht werden. Gelatine geht beim Kochen mit Wasser in die nichtgelatinierende Modifikation β-Glutin, auch Gelatose oder Glutose genannt, über. Bei längerem Kochen entstehen Leimalbumosen und Leimpeptone, schließlich, besonders bei Gegenwart von Säuren, Aminosäuren. Wässerige Gelatinelösungen bzw. ihre Gallerten sind ein sehr guter Nährboden für Bakterien. Haben, was ja

fast stets der Fall ist, die in der Luft schwebenden Keime Zutritt, so finden bald Schimmelbildungen auf der Oberfläche der Gallerten oder innerhalb der Masse statt; diese verflüssigen sich, nehmen einen üblen Geruch an, und die Gelatine wird zersetzt (Ch. HIEKETHIER, Kunstdünger Ztg. **24**, 527 [1927]). Ein geringer Zusatz schwacher Säuren, wie Essigsäure, Citronensäure, schweflige Säure, machen die Gallerte widerstandsfähiger gegen Schimmelbildungen. Ebenso erhöht sich die Widerstandsfähigkeit und Haltbarkeit, je geringer der Wassergehalt einer Gallerte ist.

Gelatinelösungen werden weder durch Säuren, noch durch Alkalien, Alaun- oder Aluminiumsulfatlösung, Bleizucker-, Ferrocyankalium-, Silbernitrat-, Kupfervitriol-, Chromatlösungen gefällt, dagegen von Platinchlorid, Goldchlorid und Zinnchlorid. Diese Niederschläge lösen sich in der Siedehitze, kehren aber beim Abkühlen wieder. Quecksilbernitrat und basisches Bleinitrat fällen, Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Salzsäure oder neutralen Salzen. Die Alkaloidreagenzien fällen sämtlich. Daß Gelatine durch Alaunlösung in ihren Eigenschaften verändert wird, wurde schon oben gesagt. Chromsaure Salze wirken im Dunkeln nicht auf Gelatine; durch Einwirkung des Lichtes wird aber letztere unlöslich, eine Eigenschaft, welche in der Photographie, den Lichtdruckverfahren u. s. w. verwertet wird. Formaldehyd härtet die Gelatine ähnlich wie Alaun. Tannin fällt aus einer wässerigen Lösung die Gelatine vollständig aus (A. KÜNTZEL, *Collegium* **1928**, 460). Gefälltes phosphorsaures Calcium wird von Gelatinelösungen aufgenommen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Teil desselben aus. Diese Löslichkeit des Calciumphosphats in Gelatinebrühen ist die Ursache, daß sich in den Aschen von Leim und Gelatine stets phosphorsaures Calcium vorfindet.

Leim gleicht in fast allen seinen chemischen Eigenschaften der Gelatine. Wo sein Verhalten abweicht, ist es auf den geringeren Gehalt an Glutin, dessen Zersetzungsprodukte und auf Verunreinigungen organischer und anorganischer Natur zurückzuführen. Gelatine ist geschmacklos und reagiert neutral oder ist schwach sauer. Lederleim dagegen reagiert auf Lackmuspapier alkalisch, Knochenleim sauer. Leim hat einen faden Geschmack, oft nach fauligen tierischen Substanzen und oft einen an letztere erinnernden Geruch. Die wässerigen Lösungen von Chondrin verhalten sich abweichend von denen der Gelatine. Chondrinlösungen werden durch verdünnte Säuren, Alaun-, Tonerdesulfat- und Bleiacetatlösungen gefällt.

Handelssorten (M. RÜDIGER und E. MAYR, *Kolloid-Ztschr.* **46**, 81 [1928]). Dünnblattgelatine besteht aus papierdünnen, vollständig durchsichtigen, farblosen, elastischen Blättern mit grobgezackten Rändern. Die Blätter haben eine Größe von etwa 85 × 240 *mm*, sind 0,07 – 0,1 *mm* dick und wiegen etwa 2 *g* pro Blatt. Gewöhnlich sind die Netzeindrücke vom Trocknen auf den Blättern sichtbar. Diese Blätter kommen gewöhnlich in Papierpaketen von 500 *g* in den Handel, u. zw. meist in 3 Qualitäten, welche nach der Farbe des Etiketts mit Gold, Silber, Kupfer bezeichnet werden. Zuweilen wird die Gallerte, welche zur Herstellung der Gelatineblätter dient, mit Cochenille rot gefärbt; diese roten Blätter finden speziell zu Küchenzwecken Verwendung.

Halbgelatine. Als solche wird die gleiche Ware in etwas dickeren, meist gelblichen Blättern von 100 × 200 *mm* Größe bezeichnet.

Gelatineleim. Dies ist meist in Qualität die gleiche Ware wie die vorhergehenden Sorten, nur in noch stärkeren Blättern, 3 – 5 *mm* dick, ebenfalls 100 × 200 *mm* groß. Die Brühen werden stärker eingedampft, so daß die Tafeln eine so feste Gallerte haben, daß sie mit geringeren Netzeindrücken trocknen. Die Farbe dieser Gelatinetafeln ist schwach gelblich bis hellbraun. Sie sind durchsichtig, elastisch und von hoher Bruchfestigkeit.

Alle die vorgenannten Gelatinesorten kommen auch in gemahlenem Zustande als staubfeines Pulver oder in krystallähnlichen kleinen Körnern in den Handel. Besonders die weniger fein gemahlenen Sorten werden von vielen Industrien der bequemeren Verarbeitung wegen bevorzugt, da sie, mit heißem Wasser angerührt, eine sofort verwendbare Gelatinebrühe geben. Das feine Pulver, welches beim Anrühren mit heißem Wasser sich leicht zu schwer löslichen Knötchen zusammenballt, wird zum trockenen Vermischen mit anderen Materialien bevorzugt. Zur Fabrikation von hochwertigen Gelatinepulvern direkt aus Gelatinebrühen gibt es bis jetzt keine geeigneten Vorrichtungen. Man ist genötigt, die Gelatinetafeln zu mahlen und benutzt für dieses zähe Material mit Vorliebe die Schlagkreuzmühlen.

Leim. Zahlreicher sind die im Handel vorkommenden Sorten von Leim (O. EISMANN, Leimhandelsbezeichnungen und Normalisierung. *Farben Ztg.* **31**, 1707 [1926]), dessen Herstellung ursprünglich von vielen kleinen oder größeren Fabriken betrieben wurde. Hierbei spielten nicht nur die Verschiedenartigkeit der

Rohmaterialien, sondern auch die empirische Arbeitsweise, die mehr oder minder große Sorgfalt bei der Herstellung, sowie die Geheimniskrämerei hierbei, endlich die Farbe und Form der fertigen Produkte eine Rolle; bei dem Mangel an zuverlässigen Untersuchungsmethoden waren die Verbraucher in der Beurteilung der Qualität ganz auf den Erfolg ihrer oft mangelhaften Verwendungsweise angewiesen, und so erhielten diese Leimfabrikate je nach ihrem Herkunftsort und nach ihrem Aussehen in Farbe, Form und Größe der Tafeln Bezeichnungen, welche sie oft in unverdienten Ruf brachten. Da man den Leimtafeln in Form und Farbe leicht das gewollte äußere Ansehen geben kann und die Ware selbst bei geringerer Qualität nicht als solche sofort äußerlich erkennbar ist, blieb es nicht aus, daß bekannte oder begehrte Marken von anderen Fabriken nachgemacht wurden und sich mit der Zeit Sammelnamen für gewisse Leimsorten bildeten. Dazu kommt noch, daß man dem billigeren Knochenleim das Aussehen von Lederleim zu geben sucht oder letzteren bei der Herstellung schon mit Knochenleim vermischt und somit einen „Mischleim" herstellt. So entstanden mit der Zeit die Bezeichnungen Kölner Leim, Schottischer Leim, Flandrischer Leim, Leim von Givet, Pariser Leim u. s. w., je nach der ursprünglichen Herkunft der Ware.

Kölner Leim bildet rechtwinklige Tafeln von etwa 75×170 *mm*, etwa $4-6$ *mm* stark, im Gewichte von $70-80$ *g* pro Tafel. Er dürfte gegenwärtig die am meisten verbreitete Form im Handel sein. Ursprünglich aus reinem Leimleder hergestellt, war seine Reaktion alkalisch, sein Aussehen getrübt bräunlichgelb; die Ränder waren erhöht, scharf gezackt und die Unterseite der Tafel mit Netzeindrücken, vom Trocknen herrührend, versehen. Jede einzelne Tafel war durchlocht, um sie zum Nachtrocknen auf Bindfaden aufzureihen. Diese „Kölner Fasson" wird jetzt von den meisten Leimfabriken entweder als Mischleim oder als reiner Knochenleim hergestellt und letzterer durch Bleiweiß- oder Zinkweißzusatz künstlich getrübt. Seitdem man die Leimbrühen vor dem Trocknen stärker eindampft, also eine festere Gallerte zum Trocknen bringt, sind die zackigen Ränder der Tafeln zum Teil verschwunden und die Netzabdrücke weniger sichtbar.

Schottischer Leim bildet große dicke Tafeln von etwa $150 \times 180 \times 8$ *mm* mit geraden, glatten, scharfkantigen Rändern, ist dunkelbraun, mehr oder minder durchsichtig; er ist 2mal durchstochen, mit durch die Löcher gezogenem Bindfaden. Ursprünglich wohl in Schottland aus Leimleder hergestellt, wird er jetzt überall, meist aus Knochen, nachgemacht. Er findet seinen Markt in London und in den englischen Kolonien.

Medaillenleim. Form und Bezeichnung stammen aus Frankreich (Colle médaille). Er bildet hellbraune, durchsichtige, quadratische Tafeln, etwa 180×180 *mm* groß, etwa 5 *mm* stark, mit glatten, geraden Rändern und ist Knochenleim. In der Mitte der Tafeln befindet sich meist ein Stempel mit einem Wappen oder einer Prämiierungsmedaille und anderen Bezeichnungen; dieser Stempel ist entweder mitaufgeprägt oder, beim Gießen der Tafeln auf Glasplatten, miteingegossen.

Vergolderleim (Hasenleim) wird in Deutschland und Frankreich aus Hasennudeln hergestellt und hauptsächlich in der Goldleistenindustrie verwendet.

Patentleim ist eine Bezeichnung für Dämpferleim aus Knochen.

Russischer Leim ist mit Bleiweiß weiß gefärbter Leim.

Appretur- und Pergamentleim wird meist aus Knochen hergestellt, welche zuvor mit Salzsäure behandelt und dadurch vom phosphorsauren Calcium befreit wurden; er ist durchsichtig, geschmacklos, geruchlos und von hellgelbbrauner Farbe.

Klärleim und Mundleim sind in Qualität sehr geringwertige, jedoch geruch- und geschmacklose Leimarten, welche in kaltem Wasser löslich sind und auch den Bestandteil des flüssigen Leimes ausmachen.

Malerleim ist entweder gewöhnlicher Knochenleim oder ein in kaltem Wasser lösliches Leimpulver, welches dadurch erhalten wird, daß trockener Leim längere Zeit Temperaturen über 100° ausgesetzt und dann gepulvert wird.

Faßleim. Da Leim vor dem Gebrauch gewöhnlich erst in Wasser aufgequellt und geschmolzen werden muß und das Trocknen des Leimes kostspielig ist, werden auch eingedampfte Leimbrühen direkt in Fässer gegossen und zu Gallerte erstarren gelassen. Diese ist zwar nicht unbegrenzt haltbar, bietet aber, wenn die Frachtkosten nicht erheblich sind, manche Vorzüge für den Verbraucher.

Leimpulver (R. E. LIESEGANG, *Farben Ztg.* **33** 1249 [1918]) bietet vielfache Vorteile in der Verwendung und verdient weit ausgedehntere Anwendung, als es bis jetzt hat. Die Abneigung und das Mißtrauen der Leimverbraucher gegen das Leimpulver sind leider nicht ungerechtfertigt. Mißratene Ware, Tafeln von schlechtem Aussehen, schimmlich oder sonst fehlerhaft, werden von den Fabrikanten auf Leimpulver verarbeitet. Da das äußere Ansehen solche Mängel nicht erkennen läßt und Qualitätsprüfungen viel zu wenig vorgenommen werden, brachten die schlechten Verarbeitungsresultate das Leimpulver in Mißkredit. Nichtsdestoweniger wird es vielfach verwendet, so daß es sich lohnt, es im Großbetriebe herzustellen, u. zw. nicht durch Mahlen von getrockneten Leimtafeln, sondern direkt aus den Leimbrühen. Man verwendet hierzu rotierende Trommeln, welche innen durch Dampf geheizt sind, in die zu trocknende Leimbrühe einige Zentimeter tief eintauchen und auf diese Weise die anhaftende Brühe während der Umdrehung trocknen. Ein Schaber entfernt von der Trommel die dünne trockene Leimschicht als feines Pulver. Dieses Trocknen der Leimbrühe auf heißer Oberfläche hat den Nachteil, daß das Produkt so stark erhitzt wird, daß seine Qualität, d. h. sein Gelatinierungsvermögen, verringert wird. Man versuchte daher, die Brühen im Vakuum zu trocknen, und hatte damit den erwarteten Erfolg. Es werden hierzu sog. Vakuum-Eintauchtrommeln benutzt. Die Trocknung im Vakuum dauert unter Benutzung von Dampf nur wenige Sekunden, wobei das Material nur auf ungefähr 45° erwärmt wird, so daß keine Qualitätsverminderung möglich ist. Um den Betrieb kontinuierlich zu gestalten, bringt man unter dem Trommelgehäuse meist 2 Aufnahmeräume für das fertige Produkt an, so daß sich das eine Gefäß füllen kann, während das zweite entleert wird. Hinzuweisen ist auch noch auf den von der SCHEIDEMANDEL A. G. in den Handel gebrachten Perlleim, der direkt aus den Brühen durch Eintropfen in gekühlte Nichtlösungsmittel (wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, s. auch Tabelle V) unter Umgehung der sonst üblichen Tafelherstellung und Trocknung gewonnen wird (H. STADLINGER, *Seifensieder-Ztg.* 53, 509 [1926]). Die so hergestellten Leimperlen lassen sich sehr rasch, schon in einigen Stunden, trocknen und quellen, zum Unterschied von den Leimtafeln, schon in etwa 1^h in Wasser völlig durch.

Flüssiger Leim. Durch Fehler in der Fabrikation kommt es zuweilen vor, daß die eingedickten Leimbrühen beim Erkalten nicht gelatinieren. Diese unerwünschte Ware stellt flüssigen Leim dar. Wird er weiter verdampft und getrocknet, kann er als Klärleim, Mundleim oder Malerleim Verwendung finden. Flüssigen Leim erhält man auch, wenn man geschmolzene Leimgallerte mit Salpetersäure oder Essigsäure versetzt. Des Säuregehalts wegen läßt er sich nicht zu jedem Zweck verwenden. Die Gelatinierfähigkeit verlieren Leimbrühen ebenfalls, wenn man sie in geschlossenen Gefäßen auf Temperaturen über 100° längere Zeit erhitzt.

Die wichtigsten *D. R. P.* zur Verflüssigung von Leim, welcher Industriezweig eigentlich bereits zur Klebstoffindustrie zu rechnen ist, sowie zu dessen Konservierung sind die folgenden:

Tabelle IX. Verflüssigung, Konservierung u. dgl.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
22 269	I. Horadam	Leimkonservierung und -verflüssigung mittels $CaCl_2$
71 488	E. Brand	„ „ „ „ Borax
74 575	G. Goldschmidt	„ „ „ „ Rhodanate
77 103	E. Wiese	„ „ „ „ Chloralhydrat
212 346	F. Supf	„ „ „ „ organischer Sulfosäuren
297 112	E. Wiese	Leimkonservierung mittels $H_2O_2 + CH_3 \cdot CO_2H + ZnCl_2$
316 364	Schütte-Lanz	„ „ Teerdestillate
325 246	„	„ „ HCO_2H
328 692	„	„ „ HCO_2H und Formaldehyd
345 601	E. Herzinger	„ „ CCl_4
19 211	A. I. Huët	„ „ $AlCl_3$
366 468	C. M. Böhringer & Sohn	Zusatz von Phosphatiden
442 046	W. Rechenberg	Zusatz von CO_2-abspaltenden Salzen

Fischleim. Es ist bekannt, daß die wässerige Abkochung der Haut, der Schwimmblase und anderer Körperteile von vielen Fischarten eine Brühe ergibt, welche beim Erkalten gelatiniert und klebende Eigenschaften besitzt. Die Darstellung von Fischleim im großen kann nur da betrieben werden, wo große Mengen geeigneter Fischabfälle, ausschließlich Seefische, zur Verfügung sind, wie an der englischen Ostküste, in Norwegen u. s. w. In Grimsby z. B. werden die Haut und andere Abfälle vom Dorsch, Kabeljau und Schellfisch verwendet. Die Materialien werden 24^h eingekalkt, wodurch der Geruch verlorengehen soll. Die durch Waschen mit kaltem Wasser vom Kalk befreite Haut wird mit 50^0 warmem Wasser in Leim übergeführt. Wird die Umwandlung in Leim bei höherer Temperatur vorgenommen, so wird zwar die Leimlösung klarer, verliert aber an Klebfähigkeit. Die erhaltene trübe Leimlösung muß in Vakuumapparaten eingedickt werden. Der Leim bleibt jedoch stets flüssig. (Vgl. *D. R. P.* 1705 u. a.)

Die Hausenblase (s. d. Bd. **III**, 745) wurde früher ausschließlich aus der Schwimmblase des Hausens hergestellt, während man jetzt auch andere Acipenserarten, wie Stör, sowie Fischarten, die zu den Gattungen Polynemus, Sylurus u. s. w. gehören, benutzt.

Die Bereitung der Hausenblase geschieht durch geeignete Behandlung der mittleren Hautschicht. Die Schwimmblase wird aufgeschnitten, durch Reiben von der äußeren Muskelhaut, dann nach dem Waschen und Trocknen von Innenhaut befreit und schließlich zwischen Leinwand ausgebreitet, damit gepreßt und getrocknet (*Dinglers polytechn. Journ.* 234, 344).

Die Hausenblase löst sich in kochendem Wasser und verdünntem Alkohol. Ihre Abkochung dient zum Schönen von Wein und Bier. Ihr hoher Preis schließt die Verwendung zu anderen Zwecken aus.

Caseinleim. Man stellt ihn durch Auflösen von Casein in einer gesättigten Boraxlösung her. Die erhaltene Lösung ist dickflüssig; sie hat starkes Klebvermögen und kann als Ersatz des Knochenleims dienen.

Verwendung. Die Verwendung von Leim als Klebemittel zum Zusammenfügen von Holz, Papier und anderen Materialien ist so allgemein bekannt, daß man diesen Vorgang kurzweg als „leimen" bezeichnet. Doch auch zum Zusammenhalten pulverförmiger Körper findet er ausgedehnte Anwendung, z. B. als Zugabe zu den Wasserfarben, um ihr Anhaften auf den gestrichenen Flächen zu erzielen und ein Abfallen des Farbstaubs zu verhindern. Trockenen Farben wird zu diesem Zwecke das Leimpulver vielfach gleich bei oder nach der Herstellung beigemengt. Auch als Zusatz zum Papierbrei gewisser Papiersorten wird Leim häufig angewendet. Ebenso werden Gegenstände, um sie für gewisse Flüssigkeiten undurchdringlich zu machen, mit einer Leimschicht überzogen, z. B. die Innenwände von

Holzfässern, um sie für Mineralöle undurchdringlich zu machen. Weiter dient Leim zum Leimen von Gespinstfasern (J. WETZLER, Kunstdünger Ztg. **24**, 471, 485, 515 [1927]) u. v. a.

Während man bei der massenhaften Anwendung von Leim hauptsächlich von seinen klebenden Eigenschaften Gebrauch macht, hat die Gelatine so viel andere wertvolle Eigenschaften, daß sie in weitaus zahlreicheren Fällen geschätzte Verwendung, wenn auch nicht in so großer Menge, findet. Wenn man von der wohl sehr seltenen Verwendung der Gelatine als Klebmittel absieht, lassen sich ihre Anwendungsweisen, wie folgt, einteilen.

1. Gelatine in reiner Form oder mit geringen Zusätzen finden wir bei den zu medizinischen und anderen Zwecken dienenden Gelatinekapseln, ferner bei den Gelatinefolien; dies sind dünne, durchsichtige Blätter aus Gelatine, welche dadurch hergestellt werden, daß man in mit Ochsengalle versetzten Gelatinebrühen Spiegelglastafeln eintaucht und das nach dem Trocknen verbleibende dünne Häutchen abzieht. Die Ochsengalle verhindert das Anhaften der trockenen Gelatine an der Glasfläche. Die Folien werden mit Formaldehyd gehärtet. Farbige Folien erhält man, wenn man der Gelatinelösung einen Anilinfarbstoff beimengt. Spiegelfolien werden erzeugt, indem man die Spiegelglastafel nach dem bekannten LIEBIGschen Verfahren versilbert, dann in die Gelatinelösung taucht und trocknet. Beim Abziehen des Gelatinehäutchens haftet der Silberspiegel auf der Gelatine. Selbstverständlich lassen sich auch gefärbte Spiegelfolien herstellen. Werden auf die vorbeschriebene Art dicke Folien erzeugt, die Folien mit undurchsichtigen Farben gefärbt und aus ihnen runde Scheibchen ausgestanzt, so erhält man die zum Damenputz beliebten Flitter. Durch Pressen der feuchten Folien in Formen, durch ihr Zusammenkleben zu Kästchen u. s. w. werden zahllose Luxus- und Gebrauchsgegenstände hergestellt. Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung der verschiedensten Gebrauchsgegenstände mit Gelatine als Werkstoff sind in nachgenannten *D. R. P.* beschrieben.

Tabelle X. Gelatine- und Leimkörper; Vorrichtungen zu ihrer Herstellung.

D. R. P.	Inhaber	Inhalt
28 960	I. KREHBIEL	Apparat zur Herstellung von Gelatinekapseln
106 293	C. DYE	Herstellung von Gelatineröhren mittels Luftdrucks
112 344	E. WEIL	Röhrengießapparat
119 118	K. WIRTH	Gelatineperlen
134 036	O. EISENGARTEN	Gelatineröhren
194 476	I. TRAUBE	Glycerin-Gelatine-Talkum-Schläuche
209 006	F. MEYER	Celluloseesterunterlagen für Gelatinegießformen
280 195	M. KIND	Kühlung der Gelkörper durch im Kreislauf bewegte Luft

Vergleiche ferner die zahlreichen Patente zur Herstellung von Hohlkörpern, Perlen u. dgl., wie unter anderen: 122 068, 123 814, 145 778, 150 488, 164 894, 167 318, 223 079, 223 942, 230380, 249 512, 261 113, 274554, 390 680, 415 283, 424 746, 454 872.

2. Trockene Gelatine als Träger für andere Körper findet ihre hervorragendste und ausgedehnteste Anwendung in der Photographie (vgl. unter anderm S. E. SHEPPARD, Phot. Journ. **65**, 380 [1925]; Phot. Ind. **1925**, 1032; **1927**, 412, Soc. ind. phot. 8, 105 [1928]). EASTMANN KODAK COMP., *D. R. P.* 433 043, 439 372; *A. P.* 1 574 943, 1 574 944, 1 591 499, 1 600 736; *E. P.* 235 209, 235 210, 235 211; *F. P.* 599 932, 599 933 u. a.; *I. G. D. R. P.* 437 900, 448 775, 464 450, 468 604 u. a. Bei den lichtempfindlichen Platten und Filmen sowie bei Bromsilberpapieren dient eine Emulsion von Bromsilber in Gelatinelösung als Träger der lichtempfindlichen Schicht. Bei verschiedenen Reproduktionsverfahren dient Gelatine, welche mit chromsauren Salzen versetzt ist, infolge ihrer Lichtempfindlichkeit zur Herstellung von Kopien und Lichtdruckplatten. In Vermischung mit Glycerin dient Gelatine zur Anfertigung von Glycerinleim für Buchdruckerwalzenmasse, Hektographenmasse, für Lichtdruckzwecke, als Füllung von Automobil- und Fahrradreifen und als Kautschuk- und Gummiersatz.

3. Ausgedehnte Anwendung findet Gelatine als Überzug von Flächen und als Appreturmittel. Bilder, Plakate, Postkarten u. s. w. werden mit einer Gelatineschicht überzogen, welche, wenn erforderlich, durch Aufquetschen auf eine Spiegelglasplatte beim Trocknen hochglänzende Oberflächen erhält. Gewebe aller Art, Strohhüte u. s. w. werden durch Tränken mit Gelatinelösung und nachheriges Trocknen appretiert.

4. Ein sehr ausgedehntes Verwendungsgebiet ergibt sich für die Gelatine in der Lebensmittelindustrie in den Fällen, wo sie Flüssigkeiten binden und mit ihnen eine Gallerte bilden soll, also als Träger von Flüssigkeiten dient. In ihrer reinsten Form dient sie in wässeriger Lösung, welche beim Erkalten erstarrt, unter Zusatz von Essig, Gewürzen und Salzen, um alle möglichen Fisch- und Fleischwaren in Gallerte zu konservieren. Ferner wird Gelatine mit Fruchtsäften und Zuckerpräparaten vermischt zu einer Unzahl von Fruchtpasten, Konditorwaren, Gallertpuddings u. s. w. verarbeitet. Insbesondere in Amerika kommt der Gelatine als Hilfsmittel zur Bereitung von Eiscreme größte Bedeutung zu (*Ind. engin. Chem.* **20**, 397 [1928]; H. STADLINGER, Kunstdünger Ztg. **25**, 319 [1928]; M. BRIEFER und J. H. COHEN, *Ind. engin. Chem.* **20**, 408 [1928]).

Untersuchung von Gelatine und Leim. Die Feststellung des inneren Wertes einer Ware, welche kein chemisch definierbarer Körper (E. LENK, Quantitative Bestimmung der Gelatine. *Biochem. Ztschr.* **177**, 434 [1926]) ist, macht beträchtliche Schwierigkeiten, so daß man am besten tut, die Prüfung vom Standpunkte des Verwendungszweckes aus vorzunehmen und sonst nur allgemeine Gesichtspunkte zu beachten (vgl. H. STADLINGER, Papierfabrikant **24**, 753 [1926]; Kunstdünger **24**, 416 [1927]). Es muß betont werden, daß allen laboratoriumsmäßigen Prüfungen nur sehr bedingter Wert beizumessen ist. Eine unmittelbare Differenzierung zwischen unberührten und in der Qualität geschwächten Glutinpräparaten liefert die Röntgenaufnahme ungedehnter Gelatineblättchen. Die intakte Gelatine zeigt u. a. einen scharfen peripheren Interferenzring, der durchaus einer Krystallinterferenz entspricht, während die organische Substanz des Leimes mit abnehmender Qualität diese Differenzierung immer schwächer ergibt (J. R. KATZ und O. GERNGROSZ, *Naturwiss.* **13**, 900 [1925]; *Kolloid-Ztschr.* **39**, 180 [1926]).

Der Wassergehalt (F. BAUM, *Chem.-Ztg.* **50**, 649, 691, 742 [1926]) des trockenen Leimes ist sehr schwankend. Er kann zwischen 4 und 18% betragen; nach dem RAL (Reichsausschuß für Lieferungsbedingungen in Deutschland) ist er mit 17% nach oben bei Leim begrenzt (O. GERNGROSS, *Collegium* **1929**, 193; Kunstdünger Ztg. **26**, 195 [1929]). Der Aschengehalt von Leim und Gelatine schwankt zwischen 1 und 3%.

Quellvermögen. Dieses Verhalten kann zur Qualitätsvergleichung von 2 oder mehreren Sorten Leim herangezogen werden (vgl. H. STADLINGER, *Ztschr. f. ges. Textilind.* **30**, 498 [1927]; *Chem.-Ztg.* **51**, 507 [1927]).

Die Untersuchung auf Säuregehalt bietet wenig Anhaltspunkte, charakteristischer ist die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bzw. des Pufferungsvermögens. Die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt man zweckmäßig mittels der Indicatorfolien nach P. WULFF (*D. R. P.* 405 091).

Das Bestreben, ziffernmäßige Unterlagen für die Güte einer Gelatine- oder Leimsorte zu erhalten, Qualitätsprüfung (vgl. u. a. J. W. MCBAIN und W. B. LEE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46** I, 321 [1927]), hat eine Reihe von Verfahren und Apparaten geschaffen, welche der Prüfung folgender Eigenschaften dienen: 1. der Gallertfestigkeit; 2. des Schmelzpunktes der Gallerte; 3. der Viscosität einer Gelatine- oder Leimlösung; 4. der Klebkraft (vgl. insbesondere RUDELOFF, *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* **36**, 2 [1918]; **37**, 33 [1919]; J. WETZLER, Kunstdünger Ztg. **24**, 54 [1926]; MESZ, Betriebsführung **5**, 120 [1926]; NORMEN, *Ztschr. f. ges. Textilind.* **29**, 374, 389 [1926]; E. SAUER, *Farben Ztg.* **31**, 1425, 1483, 1539 [1926]; ferner die ausführlichen Zusammenstellungen von O. GERNGROSZ, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 85, [1925]; **42**, 968 [1929]; daselbst auch die Normen des RAL).

Prüfung der Gallertfestigkeit (H. MENDEL, *Chem.-Ztg.* **53**, 591 [1929]). Außer der Tupfprobe vergleicht man auch die Güten der Gallerten durch Belastung. Größere Mengen Gallerte von bestimmtem Gehalte werden in Bechergläsern eingeschmolzen und erstarren gelassen. Ein zylindrischer Druckkörper von bestimmtem gleichbleibenden Querschnitte wird auf die Gallertoberfläche aufgesetzt und so lange mit Gewichten belastet, bis die Gallertoberfläche einreißt. Man notiert zum Vergleiche die Gewichte, welche bei den verschiedenen Proben zum Einreißen der Gallertoberfläche nötig waren (Verfahren von LIPOWITZ). Bei einer anderen Vorrichtung verwendet man einen Druckkörper von gleichbleibendem Gewichte und mißt die Tiefe seines Einsinkens in die Gallerte. Anscheinend gut bewährt hat sich das sog. Glutinometer nach GREINER (Neuß, Rhein) (O. GERNGROSZ, *Kolloid-Ztschr.* **40**, 285 [1926]). Vielfach, besonders in den Vereinigten Staaten von Amerika, bestimmt man den Elastizitätsmodul (J. S. SHEPPARD und S. SWEET, *Journ. Amer. chem. Soc.*, **43**, 539 [1922]; vgl. auch E. SAUER und E. VINKEL, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 413 [1925]). Weitgehend beeinflußt wird die Gallertfestigkeit durch die Wasserstoffionenkonzentration (O. GERNGROSZ und H. A. BRECHT, *Collegium* **1922**, 276; *Kolloid-Ztschr.* **33**, 353 [1923]).

Schmelzpunkt der Gallerte. Man geht hierbei von der Voraussetzung aus, daß eine Leimsorte einen umso höheren Gallertschmelzpunkt zeigt, je höher ihr Gehalt an Glutin ist.

Der zur Feststellung des Gallertschmelzpunktes am meisten in Europa benutzte Apparat ist der von KISSLING (*Chem.-Ztg.* **11**, 691 [1887]).

Viscositätsbestimmung nach J. FELS (*Chem-Ztg.* **1901**, 23). Erwähnt seien ferner die Verfahren von J. HEROLD (*Chem.-Ztg.* **34**, 203 [1910]; **35**, 93 [1911]) und S. E. SHEPPARD und S. SWEET (*Journ Ind. engin. Chem.* **13**, 423 [1921]).

In Amerika bedient man sich vornehmlich des MCMICHAELschen Torsionsviscosimeters (*A. P.* 1 281 024; *Journ. Ind. engin. Chem.* **7**, 961 [1915]; R. H. BOUGUE, J. FRANKLIN Inst. **1922**, 806; vgl. ferner „Standard Methods for Determing Viscosity and Jelly Strength of Glue," *Journ. Ind. engin. Chem.* **16**, 310 [1924]).

Prüfung der Klebkraft. Obwohl die ausgedehnteste Verwendung von Leim nur auf seiner Klebkraft beruht, sind die Methoden zu ihrer direkten Prüfung am unvollkommensten und unzuverlässigsten. (E. SAUER, *Farben Ztg.* **33**, 2813 [1928]; O. GERNGROSZ, *Ztschr. angew. Chem.* **37**, 847 [1924]; *Collegium* **1922**, 262; **1928**, 103 [Arbeiten des Leimprüfungsausschusses des Deutschen Verbandes f. d. Materialprüfungen der Technik]; H. STADLINGER, Kunstdünger Ztg. **25**, 67, 79 [1928]; H. BECHHOLD und S. NEUMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **37**, 534 [1924]). Betont sei, daß heute die Ansicht vertreten wird, daß die Viscosität kein direktes Maß für die Klebkraft bietet (H. WISLICENUS und R. LORENZ, *Kolloid-Ztschr.* **34**, 201 [1924]), da z. B. Änderungen der p_H Viscosität, Klebkraft und Gallertfestigkeit nicht gleichmäßig verschieben (O. GERNGROSZ und H. A. BRECHT, *Kolloid-Ztschr.* **33**, 341 [1923]).

An weiteren Qualitätsprüfungsverfahren sind noch zu nennen die unerläßliche Bestimmung der p_H, die Glutinfällungsmethoden (WO. OSTWALD und R. KÖHLER, *Kolloid-Ztschr.* **43**, 345 [1925]; O. GERNGROSZ und H. MAIER-BODE, *Kolloid-Ztschr.* **48**, 184 [1929]), die Bestimmung der Erstarrungszeitzahlen (LENK, *Collegium* **1926**, 572) u. a. m.

Statistik[1]: In der deutschen Leim- und Gelatineindustrie wurden gelegentlich der amtlichen gewerblichen Betriebszählung vom 16. Juni 1925 insgesamt 284 gewerbliche Niederlassungen mit 7149 Beschäftigten ermittelt. Diese Zahlen umfassen auch solche Betriebe, die Pflanzenleim herstellen.

1913 wurde die deutsche Jahresproduktion auf 16000 *t* Knochenleim, 9000 *t* Lederleim und 5000 *t* Gelatine und Gelatineleim geschätzt. Hierfür dienten etwa 170000 *t* Knochen als Rohstoff. 1928 dürfte die deutsche Jahresproduktion etwa 15000 *t* Knochenleim, 18000 *t* Lederleim und 5000 *t* Gelatine und Gelatineleim betragen haben. Das deutsche Aufkommen von Rohknochen ist z. Z. nicht höher als 100000—110000 *t* im Jahre zu veranschlagen.

Die Hauptmenge der deutschen Leim- und Gelatineproduktion wird im Inlande verbraucht; eine beträchtliche, in letzter Zeit steigende Menge wird ausgeführt.

Deutscher Außenhandel:

Jahr	Pos. 375a: Rohleim, anderer Leim (außer Eiweißleim); elastischer Leim zur Herstellung von Buchdruckwalzen u. dgl.; Druckplatten für Vervielfältigungsvorrichtungen				Pos. 375b: Gelatine				Pos. 376: Blätter, Flittern, Kapseln, Oblaten und andere geformte Gegenstände (außer Trockenplatten für photographische Zwecke) aus nicht mit Zucker versetzter Gelatine			
	Ausfuhr	Einfuhr[1])	Ausfuhr	Einfuhr[1])	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr
	Tonnen		1000 RM.		Tonnen		1000 RM.		Tonnen		1000 RM.	
1922	2079	4727	—	—	718	110	—	—	120	7	—	—
1923	1824	1673	2021	1336	971	8	4261	17	124	5	907	31
1924	1449	2266	1832	1577	1086	52	4408	160	130	3	1146	18
1925	2652	2819	2920	2052	1351	77	5983	150	161	3	1528	22
1926	5625	1442	5003	1073	1437	261	6774	522	167	8	1870	63
1927	4331	4523	4740	4189	1299	543	6386	1095	200	3	2013	33
1928	4212	4017	5028	4289	1599	730	7498	1680	246	3	2383	26
1929 (Januar bis September)	6013	1858	6299	2132	1628	564	7226	1435	178	4	1459	35

[1] Einfuhr ohne Rohleim.

In der Tschechoslowakei verarbeiten 8 Fabriken jährlich 2000 Wagen Knochen; sie erzeugen rund 300 Wagen Knochenleim; außerdem verarbeiten 8 Fabriken jährlich 2000 Wagen Leimleder und erzeugen 200 Wagen Lederleim. 2 Fabriken stellen jährlich 30 Wagen Gelatine her.

Am umfangreichsten ist die amerikanische Leimindustrie; nach dem Censusbericht von 1927 war der Produktionswert von 61 Anlagen, die Leim und Gelatine erzeugen, 31,2 Million. $; sie beschäftigten 3226 Lohnempfänger (ausschließlich Gehaltsempfänger) und erzielten durch Verarbeitung eine Werterhöhung von rund 12 Million. $. Von dem Gesamtproduktionswert dieser 61 Anlagen entfielen 1927 11,4 Million. $ auf 72,3 Million. lbs. tierischen Leim und 6,1 Million. $ auf 16,9 Million. lbs. Gelatine. Außerdem wurde von ihnen 1927 noch hergestellt 97,1 Million. lbs. Pflanzenleim (rund 5 Million. $), 5,5 Million. lbs. Fischleim (2 Million. $), 3,1 Million. lbs. Caseinleim (0,46 Million. $), 2 Million. lbs. elastischer Leim (0,25 Million. $) und für rund 6 Million. verschiedene andere Erzeugnisse.

Der Censusbericht mit den vorstehenden Einzelheiten ist 1927 zum ersten Male durchgeführt worden; für eine weiter zurückliegende Zeit ist vom United States Department of Commerce die folgende Produktionsstatistik aufgestellt worden, die im Gegensatz zum Censusbericht zwar nur die tierischen Leim oder Gelatine herstellenden Betriebe umfaßt, aber auch solche, die sie nicht nur als Haupterzeugnis gewinnen.

	Amerikanische Leimproduktion (in Million. lbs.):				Amerikanische Gelatineproduktion (in Million. lbs.):			
Jahr	Zahl der Betriebe	Tierischer Leim insgesamt	Hautleim	Knochenleim	Zahl der Betriebe	Tierische Gelatine insgesamt	Speisegelatine	Andere Gelatine
1922	—	94,6	57,9	36,7	—	15,2	13,2	2,0
1923	66[1]	109,1	64,8	44,3	66[1]	15,6	13,3	2,3
1924	46	99,7	60,6	39,1	—	14,2	—	—
1925	47	97,1	58,4	38,6	—	12,5[2]	—	—
1926	48	100,2	58,6	41,6	13	15,5	—	—
1927	48	104,2	61,5	42,6	13	17,5	14,9	2,0
1928	47	103,6	58,3	45,3	13	—	17,1	—
1. Halbj. 1929	47	53,6	27,8	25,7	13	—	10,4	—

[1] Gesamtzahl der Leim und Gelatine herstellenden Betriebe.
[2] Unvollständig, da einige Betriebe für das 2. und 3. Vierteljahr 1925 keine genauen Angaben gemacht haben.

[1] Bearbeitet von Dr. F. SCHAUB.

Im Verhältnis zu der amerikanischen Produktion ist der Außenhandel mit Leim und Gelatine gering.

Jahr	Amerikanische Ausfuhr: Speisegelatine 1000 lbs.	1000 $	Tierischer Leim 1000 lbs.	1000 $	Amerikanische Einfuhr: Speisegelatine 1000 lbs.	1000 $	Gelatine, ungenießbar 1000 lbs.	1000 $	Leim 1000 lbs.	1000 $
1922	259	175	2709	419	702	224	2590	1029	5828	702
1923	262	180	2510	386	3125	911	2022	953	7228	648
1924	422	297	2173	348	3089	611	1870	1174	7645	617
1925	461	299	2546	385	3120	637	1675	1001	5241	475
1926	282	214	2463	381	2421	495	2088	1196	6597	525
1927	307	198	2352	384	2741	541	2067	1181	9194	731
1928	244	159	2547	426	1896	425	2391	1439	9335	842
Jan./Juni 1929	121	80	1641	268	1798	427	—	665	5748	536

Außer in den vorstehend genannten Ländern wird Leim und Gelatine noch in vielen anderen hergestellt, über die aber zuverlässige Produktionsangaben nicht vorliegen. Unter anderen kommen in Betracht: Frankreich, Großbritannien, Niederlande, Polen, Rußland und die Schweiz.

Literatur: F. DAWIDOWSKY, Die Leim- und Gelatinefabrikation. Wien, Hartleben. – WILH. FRIEDBERG, Die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege. – L. THIELE, Die Fabrikation von Leim und Gelatine. Leipzig 1922. – V. CAMBON, Fabrikation des colles animales. Paris 1907, H. Dunod et E. Pinat. – P. CHARPENTIER, Gélatines et colles. Encyclopédie chimique par M. FREMY. Paris 1890, Vve. Ch. Dunod. – E. SAUER, Leim und Gelatine, Dresden 1927. – R. KIESSLING, Leim und Gelatine, 1923. – R. H. BOGUE, The Chemistry and Technology of Gelatine and Glue. New York 1923. – S. E. SHEPPARD, Gelatin in Photography. New York 1924.

J. Reitstötter (Eugen Bergmann †).

Gelb WR (*Ciba*) ist gleich Brillantgelb S (Bd. **II**, 662). *Ristenpart.*

Gelbentwickler (*Geigy*), (*Ciba*) ist 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Darstellung: s. Antipirin, Bd. **I**, 549; dient zum Entwickeln diazotierter Direktfärbungen für Gelb. *Ristenpart.*

Gelbguß. Zink-Kupfer-Legierungen, also Messingsorten, die zur Herstellung von Form-Guß-Stücken dienen (sowie diese Formgußstücke selbst), werden als Gelbguß bezeichnet; besser ist die Bezeichnung Gußmessing (s. Messing). *E. H. Schulz.*

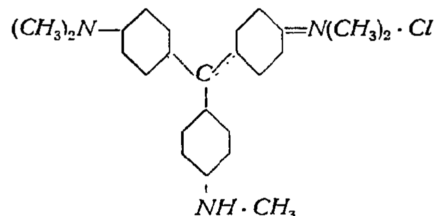
Gelbholz, Gelbholzextrakt (*Geigy*) s. Farbstoffe, pflanzliche, Bd. **V**, 133.

Geloduratkapseln (POHL, Danzig) sind durch Formaldehyd gehärtete Gelatinekapseln, die sich erst nach Passieren des Magens im Dünndarm auflösen. *Dohrn.*

Gelonida-Tabletten (GOEDECKE & Co. A. G., Berlin) enthalten Formaldehydgelatine und zerfallen daher rasch beim Gebrauch (*D. R. P.* 228 951). Sie werden mit den verschiedensten Arzneimitteln vermischt verwendet. *Dohrn.*

Generatoren, Generatorgas s. Kraftgas.

Gentianaviolett (*I. G.*), Methylviolett B, 1861 von LAUTH entdeckt, ist in der Hauptsache Pentamethyl-p-rosanilin, dargestellt durch Oxydation von Dimethylanilin mit Kupferchlorid.



2 Tl. Dimethylanilin, 1 Tl. Kupfervitriol, 12 Tl. Kochsalz, 0,8 Tl. Phenol und 0,1 Tl. Wasser werden einen Tag in dem sog. Violettmischkessel auf 60° erwärmt. Durch Kalkmilch werden Phenol und Salz herausgelöst, Violettbase, Gips und Kupferoxydhydrat ausgefällt. Dieses wird mit Schwefelwasserstoff in Kupfersulfid verwandelt und der Filterrückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der gelöste Farbstoff wird mit Kochsalz niedergeschlagen, umgelöst und nochmals ausgesalzen; man erhält so 86% Ausbeute an metallisch grünglänzenden Stücken oder Pulver, in Wasser und Alkohol löslich. Die Färbung auf tannierter Baumwolle, Wolle und Seide ergibt ein lebhaftes Violett, das nicht lichtecht ist. Es findet außer zum Schönen anderer Farbstoffe starke Verwendung für Tinten, Tintenstifte und Stempelfarben.

Ristenpart.

Geosot (BERLINER KAPSELFABRIK J. LEHMANN), Valeriansäureguajacolester, hergestellt durch Veresterung von Valeriansäure mit Guajacol. Gelbliche, in Wasser unlösliche, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Flüssigkeit, *Kp* etwa zwischen 245–265°. Geschmack und Geruch nach Baldrian. Anwendung bei Tuberkulose; 0,2 *g* in Kapseln. *Dohrn.*

Geranin G (*I. G.*) entspricht Brillantgeranin B (Bd. **II**, 662). *Ristenpart.*

Geraniol, Geraniumöl s. Riechstoffe.

Gerberei befaßt sich mit der Überführung der Haut höher entwickelter Tiere in Leder. Als Leder bezeichnet man einen Teil der tierischen Haut, der aus dem Zustande der leicht in Fäulnis übergehenden Rohhaut in einen Zustand größerer Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen übergegangen ist und noch andere vorteilhafte, der Verwendung angepaßte Eigenschaften erlangt hat. Diese Umwandlung der Rohhaut in Leder kann durch Aufnahme von Stoffen sehr verschiedener Art (Gerbstoffe, Gerbemittel) erreicht werden. Als solche kommen z. B. in Betracht: pflanzliche Gerbstoffe, gewisse mineralische Stoffe, wie Tonerdesalze, Chromsalze, Eisensalze u. dgl., ferner Fette u. a. m. Während die Rohhaut bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht in Fäulnis übergeht, beim Kochen mit Wasser Leim bildet und beim Auftrocknen hornartig und durchscheinend wird, ist Leder ein deutlich faseriges, nicht mehr durchscheinendes Gewebe, dem entweder eine gewisse Weichheit und Geschmeidigkeit (Oberleder, Weißgarleder, Sämischleder) oder eine gewisse Starrheit und Festigkeit (Sohlleder) eigen ist, das selbst in der Nässe lange der Fäulnis widersteht und beim Kochen mit Wasser je nach der Art der zur Gerbung verwendeten Stoffe erst nach einiger Zeit oder überhaupt nicht mehr Leim liefert. Die Umwandlung der Rohhaut in Leder ist mithin in erster Linie ein Konservierungsverfahren.

Hinsichtlich der Art der Gerbstoffe kann man das gesamte Gebiet der Gerberei in folgende 4 Gruppen einteilen:

1. Die Rot- oder Lohgerberei, bei der man als Gerbstoff eine große Anzahl von Gerbemitteln aus dem Pflanzenreich verwendet. Man stellt in dieser aus den Häuten und Fellen mehrerer Tierarten die verschiedenartigsten Leder her, wie Sohl-, Vache-, Riemen-, Zeug- und Oberleder, Saffiane u. s. w.

2. Die Mineralgerberei, die die tierische Haut durch Einverleiben von anorganischen Verbindungen, wie Alaun, Kochsalz, Chromsalzen, Eisensalzen u. s. w., in Leder überführt. Der wichtigste Teil dieses Zweiges ist gegenwärtig die Chromgerberei; außerdem ist von Bedeutung die Weißgerberei, die Kochsalz und Alaun verwendet. Als Nebenzweige dieser sind die Glacé- und Kidgerberei zu betrachten, die neben den beiden genannten Gerbstoffen noch Mehl und Eidotter benutzen. In neuester Zeit gewinnt die Eisengerberei an Bedeutung.

3. Die Sämischgerberei, die ihre Gerbstoffe dem Tierreich entnimmt und mit tierischen Fetten, u. zw. mit den Tranen, das sog. Sämisch- oder Waschleder erzeugt.

4. Die Gerberei verschiedener Lederarten. In diese Gruppe fallen alle die Leder, deren Herstellungsverfahren eine Verbindung von 2 der 3 ersten Gruppen bilden oder bei deren Herstellung noch andere Gerbemittel verwendet werden. Es gehören hierher die Herstellung des Fettgarleders, Crownleders, Transparentleders, Pergamentleders und Trommelleders, ferner die Formaldehydgerbung und die Chinongerbung.

Geschichtliches. Die Gerberei ist unzweifelhaft eines der ältesten Gewerbe. Wenn die Menschen schon vor Jahrtausenden Tiere erlegten, so war ihr Verlangen meist auf das Fleisch, weniger auf die Haut gerichtet. Da dieses Beutestück in seinem natürlichen Zustande wegen seiner Fäulnisfähigkeit kaum einen Gebrauchswert hatte, mußte man es in geeigneter Weise behandeln, um es gebrauchsfähig zu machen. Die Auffindung von Mitteln für diesen Zweck ist höchstwahrscheinlich einer der ersten Schritte gewesen, die der Mensch auf der Bahn der Erfindungen getan hat. Verschiedene

Tatsachen sprechen dafür, daß die Urvölker das Gerben von Tierhäuten schon lange verstanden und das so erzeugte Leder zum Anfertigen ihrer Kleider, zum Schutze ihrer Wohnungen, zum Ausfüttern ihrer Kähne, zum Bekleiden ihrer Waffen und Kriegsausrüstungen verwendeten. Die Mannigfaltigkeit der in den verschiedenen Ländern hierbei angewendeten Mittel deutet darauf hin, daß eine urwüchsige Gerberei sich an vielen Punkten von selbst fand und daß der Mensch in allen Gegenden der Erde durch unbewußtes Probieren aus seiner Umgebung Stoffe ausfindig machte, mit denen er den gewünschten Zweck erreichte. Am nächsten lag wohl das Einreiben der rohen Häute und Felle mit Fettstoffen, namentlich mit solchen, die beim Erlegen der Tiere gleichzeitig gewonnen wurden, wie mit Gehirn, ferner mit Fischtran, Talg, Milch u. dgl. Während dieser Behandlung wurde das Leder in der verschiedensten Weise mechanisch bearbeitet, um ihm den erforderlichen Grad der Weichheit zu geben. Man findet die genannten Mittel auch jetzt noch bei manchen wilden Völkern in Anwendung. Von den gebildeten Völkern ist das Verfahren der Benutzung von Fetten als Gerbemittel wesentlich verbessert worden. Es gründet sich hierauf die Gerberei des Sämisch-, Fettgar- und Crownleders. Ein anderes, bei verschiedenen Völkerschaften anzutreffendes Mittel besteht in der Anwendung des Rauches, dessen Wirkung als fäulniswidriger Stoff bekannt ist. Die Anwendung von Alaun, die die Grundlage der Weißgerberei bildet, mag ebenfalls ein uraltes Verfahren sein; wenigstens hatten schon die Römer neben starkem, festem Leder (corium) ein weiches und geschmeidiges Leder unter dem Namen aluta, d. i. Alaunleder. Der wichtigste Teil der Gerberei aber, die Lohgerberei, beruht auf der Anwendung gewisser Pflanzenteile: der Rinden, Früchte, des Holzes, der Blätter und der Wurzeln mancher Pflanzen, die einen Stoff, den sog. pflanzlichen Gerbstoff, enthalten, der die tierische Haut zu gerben vermag. Die Benutzung derartiger Stoffe für den genannten Zweck ist eine Entdeckung, deren Wesen nicht ohne weiteres auf der Hand liegt; dennoch mag sie schon in Zeiten und bei Völkern gemacht worden sein, von denen uns jede geschichtliche Kunde fehlt. Obgleich die Menschen früherer Zeiten von dem Vorhandensein eines besonderen Gerbstoffs in verschiedenen Gewächsen keine Ahnung haben konnten, haben sie doch unter jedem Himmelsstrich die gerbstoffreichsten Gewächse und Pflanzenteile ausfindig zu machen gewußt. Erst der neuesten Zeit mit ihren großen Fortschritten auf dem Gebiete der Chemie ist es vorbehalten geblieben, weitere Stoffe als Gerbstoffe nutzbar zu machen und ganz neue Lederarten herzustellen. Hierher gehören z. B. die Chromsalze und die mit diesen erzeugten Chromleder, die gegenwärtig eine bedeutende Rolle spielen, ferner Eisensalze.

Aus der Beschaffenheit von altrömischen, in Mainz aufgefundenen Ledermassen folgert KNAPP (*Dinglers polytechn. Journ.* **267**, 181 [1887]), daß die Lohgerberei bereits vor 2000 Jahren in ihren Grundlagen im wesentlichen auf die gleiche Weise betrieben worden ist, wie es noch heute geschieht, und daß man schon damals bei der Anfertigung der Fußbekleidung sich eines dicken festen Sohlleders und eines schwächeren, weicheren Oberleders bediente. Die geschichtliche Entwicklung der Gerberei kann in folgenden Werken und Arbeiten verfolgt werden: KARMARSCH, Geschichte der Technologie. München 1872; FRANZ JÖRISSEN, Die deutsche Leder- und Lederwarenindustrie. Gustav Braunbeck, Berlin 1909, S. 3—36; EMANUEL STICKELBERGER, Versuch einer Geschichte der Gerberei. Julius Springer, Berlin 1915. Wesentliche Fortschritte in dem Gewerbe und wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Gerbereichemie verdankt man der 1873 gegründeten Chemisch-technischen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien, dem Gerberei-Laboratorium in Tharandt bei Dresden, das nach dem Tode V. SCHRÖDERS eingegangen ist, der seit 1889 bestehenden Deutschen Gerberschule in Freiberg i. Sa., der 1897 errichteten Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg i. Sa., dem Institut für Gerbereichemie an der Techn Hochschule in Darmstadt, dem 1922 gegründeten Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden und verschiedenen Fachlaboratorien und Fachlehranstalten des Auslandes.

Das Wesen der Gerbung. Während man sich bis zum Ende des 18. Jahrhunderts damit begnügte, den zusammenziehenden Geschmack der pflanzlichen Gerbstoffe mit ihrer schrumpfenden und gerbenden Wirkung in Zusammenhang zu bringen, beginnt mit SÉGUIN (*Ann. Chim.* **20**, 53) im Jahre 1797 die rein chemische Auffassung des Gerbevorganges. Er wies auf die Ähnlichkeit zwischen Leimgerbstoffällung und Hautgerbstoffgerbung hin und faßte beides als reine Salzbildung auf. Diese Anschauung wurde im 19. Jahrhundert zunächst ganz allgemein geteilt, unter anderm von PRECHTL (Techn. Enzyklopädie **9**, 238), SCHUBARTH (Handbuch der techn. Chemie **3**, 492), PAYEN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **43**, 933) und MÜNTZ (*Ann. Chim.* [4] **20**, 309), bis KNAPP 1858 in seiner Arbeit „Natur und Wesen der Gerberei und des Leders“ (*Dinglers polytechn. Journ.* **149**, 305, 378; *Collegium* **1919**, 133) eine andere Ansicht aufstellte. Nach seinen Untersuchungen handelt es sich bei der Gerbung nicht um chemische Vorgänge, sondern um Oberflächenwirkungen, welche Auffassung durch die kolloidale Beschaffenheit sämtlicher gerbendwirkenden Stoffe und durch das Fehlen stöchiometrischer Verhältnisse bei den verschiedenen Gerbungen wahrscheinlich gemacht wird. KNAPP hat auch zahlreiche Versuchsergebnisse beigebracht, die er im Sinne seiner — der sog. physikalischen — Gerbeauffassung verwertete. Er erklärt Leder als tierische Haut, bei der durch irgend ein Mittel das Zusammenkleben der Fasern beim Trocknen verhindert wird. Während sich viele

Chemiker daraufhin auf die Seite KNAPPS stellten, fand doch auch die chemische Auffassung neue Vertreter, und in neuerer Zeit nehmen manche Fachleute, namentlich FAHRION (*Ztschr. angew. Chem.* **1903**, 665, 697; **1909**, 2083, 2135 und 2187; *Chem. Ztg.* **32**, 357 [1908]; *Collegium* **1903**, 253; **1906**, 286; **1907**, 285; **1910**, 10; **1914**, 707; **1915**, 332 und 409; **1917**, 320; **1918**, 173, 213; **1919**, 51, 165, 356; **1920**, 125), STIASNY (*Chem.-Ztg.* **31**, 1218, 1241, 1270 [1907]; *Collegium* **1908**, 117; *Ztschr. Chem. Ind. Kolloide* **2**, 257 [1908]) einen vermittelnden Standpunkt ein. Nach STIASNY kann man die KNAPPsche Auffassung unter Berücksichtigung der neuesten Anschauungen folgendermaßen zusammenfassen: Bei der pflanzlichen Gerbung hat man es in erster Linie mit einer Adsorption des gelösten Gerbstoffs zu tun, und hierfür ist das Durchdringungsvermögen der Gerbstoffe sowie die Schnelligkeit und der Grad der Adsorption durch die Haut von Wichtigkeit. Die im Anschluß hieran sich abspielenden Vorgänge bestehen wahrscheinlich in Oxydationen, Wasserabspaltungen und Polymerisationen, also chemischen Veränderungen des adsorbierten Gerbstoffs, die zum Unlöslichwerden des Gerbstoffs führen, so daß also dieser Vorgang nicht mehr umkehrbar ist. Diese Änderungen gehen allmählich vor sich und lassen sich durch den stetig abnehmenden Gehalt an auswaschbaren Stoffen beim Lagern des Leders verfolgen. Es sind dies dieselben Änderungen, die der Gerbstoff unter geeigneten Bedingungen auch ohne Mitwirkung der Haut erleiden kann, wie z. B. die Bildung von Phlobaphenen, Ellagsäure und anderen schwerlöslichen oder unlöslichen Körpern in den Auszügen mancher pflanzlicher Gerbemittel. Bei der Chromgerbung wird zunächst basisches Chromsalz adsorbiert; die in zweiter Linie auftretenden Änderungen gehen viel rascher vor sich, indem einerseits das Hydrosol in das Hydrogel übergeht, anderseits durch Entfernen der hydrolytisch gebildeten Säure ein unlösliches basisches Chromsalz entsteht, durch das die Widerstandsfähigkeit des Chromleders gegenüber heißem Wasser sowie die Nichtumkehrbarkeit der Gerbung hervorgerufen wird. Die abweichenden Eigenschaften des mit Alaun gegerbten weißgaren Leders erklären sich aus dem geringeren Hydrolysegrad der Aluminiumsalze und aus der größeren Löslichkeit ihrer basischen Salze. Bei der Sämischgerbung wird zunächst der Tran adsorbiert; in zweiter Linie finden eine Oxydation des Tranes und wahrscheinlich auch Wasserabspaltung und Polymerisation statt, so daß auch hier unlösliche Körper entstehen, die die Nichtumkehrbarkeit der Gerbung und die Beständigkeit des Sämischleders gegen die Wirkung von Äther, Alkohol und Sodalösung erklärlich machen. Dieselben Erscheinungen zeigen Tranfettsäuren auch dann, wenn sie ohne Berührung mit der Haut höheren Hitzegraden (100—110°) ausgesetzt werden. Die Tranperoxydsäuren verlieren schon bei Luftwärme allmählich ihren Peroxydcharakter und verwandeln sich in mehr oder weniger unlösliche dunkle Körper. Für die in zweiter Linie auftretenden Veränderungen des zuerst adsorbierten Gerbstoffs ist daher die Annahme von chemischen Verbindungen mit der Hautsubstanz nicht unbedingt nötig. Von neueren Arbeiten über das Wesen der Gerbung sind die von WILSON (*Collegium* **1917**, 352; **1918**, 152), WINTGEN (*Collegium* **1924**, 457; **1925**, 64), POWARNIN (*Collegium* **1925**, 289) und BUNGENBERG DE JONG (*Collegium* **1925**, 341 und 342) zu erwähnen.

Rohstoffe der Gerberei. Hierher gehören die tierische Haut, die Gerbemittel sowie gewisse Hilfsstoffe, die teils als Lösungsmittel, teils zur Nachbehandlung des Leders dienen.

A. Die tierische Haut.

1. Die histologische Beschaffenheit der Haut. Die Haut besteht aus drei leicht zu unterscheidenden Hauptschichten, u. zw., von außen nach innen zu betrachtet, aus Oberhaut oder Epidermis, Lederhaut oder Corium oder Cutis und Unterhaut oder Fetthaut oder Subcutis.

Die Verschiedenheit dieser Schichten zeigt sich nicht nur unter dem Mikroskop, sondern äußert sich auch durch das verschiedene Verhalten gegenüber chemischen

Reagenzien und durch die verschiedene Entstehungsart. Die Oberhaut (*A*, Abb. 314) macht der Stärke nach nur einen kleinen Teil der Haut aus; nur bei Fischen, Schlangen und Kriechtieren, deren Häute auch zur Lederbereitung dienen, erreicht sie eine ziemlich beträchtliche Stärke. Sie setzt sich wiederum aus 2 Schichten zusammen: aus Hornschicht und Schleimschicht. Die Hornschicht besteht aus vertrockneten, hornartigen, flachen Zellen, die vollständig abgestorben sind und sich beständig abschuppen. Die Schleimschicht liegt unter der Hornschicht und besteht aus länglichen lebenden Zellen, die beim Wachstum gegen die Hornschicht zu allmählich flacher werden, absterben und so die Bausteine für die Hornschicht liefern. Man kann die Schleimschicht wieder trennen in die Körnerschicht und Keimschicht. Die Oberhaut besteht im wesentlichen aus Keratin. Die Lederhaut (*B*) bildet den wichtigsten Teil, der zur Herstellung des Leders dient, während hierfür Oberhaut und Unterhaut entfernt werden. Man hat bei der Lederhaut 2 Tl. zu unterscheiden, u. zw. die intermediäre Lederhaut (Papillarschicht) und die eigentliche Lederhaut (Retikularschicht). Die Papillarschicht besteht aus einem dichten Gewebe sehr feiner Hautfasern, die sich aus dem darunter gelegenen gröberen Faserbündelgewebe (Bindegewebsfasern oder Bindegewebesubstanz) allmählich durch Auflösen dieser Faserbündel entwickeln. Die Papillarschicht ist das, was der Gerber als die Narbe oder den Narben bezeichnet. Die Retikularschicht besteht aus vielen kleinen Fasern, die sich zu Bündeln vereinigen und diese wieder zu Fasersträngen, die sich vielfach verästeln und kreuzen. Dieses Fasergewebe, das das eigentliche Gerüst der Lederhaut bildet — das sog. Bindegewebe —, enthält ähnlich einem nassen Schwamme eine große Menge Wasser aufgesogen. Hierdurch erhält die frische Haut die ihr eigentümliche Geschmeidigkeit und Biegsamkeit. In diesem Wasser ist ein mucinartiger Stoff (Intercellularsubstanz oder Coriin) gelöst, der beim Auftrocknen der Haut ein Zusammenkleben der Bindegewebsfasern bewirkt. Die aufgetrocknete Haut ist infolgedessen nicht mehr weich und geschmeidig, sondern hart und wenig biegsam, zugleich auch durchscheinend. Das Coriin ist in verdünnten Alkalien löslich und wird bei den der Gerbung vorausgehenden Arbeiten, wenn solche Lösungsmittel darauf einwirken können, wenigstens teilweise entfernt, wodurch eine Auflockerung der Haut erreicht wird. An die Lederhaut schließt sich nach unten die Unterhaut (*C*) an, die aus sehr lockerem Gewebe von Fasern und Faserbündeln besteht und die Abgrenzung der Haut gegen das Fleisch bildet. In ihr sind zahlreiche Fettzellen sowie auch die Schweißdrüsen eingelagert, die ihre Absonderungen, den Schweiß, durch besondere Verbindungswege an die Oberfläche der Oberhaut führen. Die Oberhaut ist mit eigentümlichen hornartigen Gebilden besetzt, die man, je nach ihrer Beschaffenheit, als Haare, Wolle oder Borsten bezeichnet. Diese Gebilde stecken in tiefen, bis in die Lederhaut, sogar bis in die Unterhaut reichenden Einstülpungen der Oberhaut, so daß beim Entfernen der Oberhaut auch diese Gebilde beseitigt werden. Man erkennt am Haar den zylindrischen Haarschaft, der in die verdickte Haarzwiebel endigt und von mehreren Haarscheiden umgeben ist. Das untere Ende der Haarzwiebel ist geöffnet, so daß die Haarpapille von der Lederhaut aus einzudringen vermag. Die Haarpapille enthält Blutgefäße und bewirkt die Ernährung des Haares.

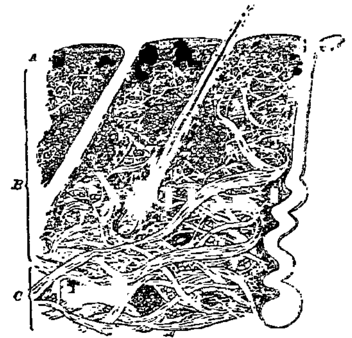


Abb. 314.
Schnitt durch die Haut.

Bestandteile der Schleimschicht werden durch Einwirkung schwacher alkalischer Lösungen, wie Kalkmilch, Natronlauge, Ammoniak u. dgl., gelöst, so daß hierdurch der Zusammenhang zwischen Oberhaut und Lederhaut aufgehoben wird und dann die Oberhaut mit den in ihr sitzenden Haaren durch Anwendung äußerer Mittel

sich leicht von der Lederhaut abstoßen läßt. Auf diesem Verhalten beruhen die in der Gerberei üblichen Enthaarungsverfahren.

Zur Herstellung von Leder dient nur die Lederhaut. Es müssen deswegen bei der rohen Haut vor der Gerbung die Oberhaut mit den in ihr sitzenden Gebilden, wie Haare, Wolle oder Borsten, sowie die Unterhaut entfernt werden. Eine Ausnahme macht man nur in den Fällen, wo, wie bei den sog. Pelzfellen, die Erhaltung des Haares ein Haupterfordernis ist. Eine von der Oberhaut, den hornartigen Gebilden (Haare, Wolle oder Borsten) und der Unterhaut befreite Haut, die dann nur noch aus der Lederhaut besteht, bezeichnet der Gerber als Blöße. Sowohl bei der Rohhaut und Blöße als auch beim fertigen Leder nennt man die Seite, auf der die Haare sitzen oder gesessen haben, Haarseite oder Narbenseite, die andere die Fleischseite oder Aasseite.

2. Die chemische Zusammensetzung der Lederhaut. Die Lederhaut besteht neben Wasser, Mineralstoffen und Fett aus Hautsubstanz, die sich aus verschiedenen Stoffen eiweißartiger Natur zusammensetzt. Es liegen hierüber eingehende Untersuchungen von V. SCHROEDER und PAESSLER (*Dinglers polytechn. Journ.* **287**, 258, 283, 300 [1893]; *Collegium* **1905**, 340) vor. Nach diesen schwankt der Wassergehalt bei den von verschiedenen Tierarten stammenden Blößen sehr stark. Er ist im allgemeinen umso höher, je schwächer die Blöße und je schwammiger ihr Gefüge ist. Ferner ist auch die Art des zur Haarlockerung angewendeten Verfahrens, ob „Schwitzverfahren" oder ob „Äscherverfahren" (S. 625, 626), von Einfluß. Schwächere Rindsblößen sind wasserreicher als stärkere. Kalbsblößen enthalten mehr Wasser als Rindsblößen, Schafsblößen noch mehr als Kalbsblößen. Geäscherte Blößen enthalten mehr Wasser als geschwitzte. Bei ein und derselben Blöße sind ebenfalls die gleichen Gesetzmäßigkeiten zu beobachten: die schwächeren und zugleich schwammigeren Bauchteile einer Blöße sind wasserreicher als der zugehörige Rückenteil. Nach den genannten Forschern kann man etwa folgende Wassergehalte annehmen:

Geschwitzte Rindsblößen	69–72%	Kalbsblößen	79–83%
Geäscherte Rindsblößen	73–79%	Ziegenblößen	etwa 82%
Roßblößen	77–79%	Schafsblößen	„ 88%

Der Gehalt der Lederhaut an Mineralstoffen ist meist sehr gering und beträgt bei geschwitzten Blößen nur 0,2–0,5% (auf den wasserfreien Zustand berechnet); in geäscherten Blößen ist er etwas höher, etwa 1–2%. Der Fettgehalt ist je nach Abstammung sehr verschieden. Im allgemeinen enthalten die Blößen des Rindes, Kalbes und Pferdes wenig Fett (auf den wasserfreien Zustand berechnet etwa 0,6% im Mittel), während die der Ziege, des Schweines und Schafes einen höheren Fettgehalt haben, der innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann (2–30% im wasserfreien Zustande). Bei Rindsblößen findet man höhere Fettgehalte, als für diese angegeben, ausnahmsweise nur dann, wenn eine reichliche Ernährung der Tiere mit Kraftfuttermitteln stattgefunden hat. In diesen Fällen sind die größeren Fettmengen namentlich in dem Rückenteil der Blößen abgelagert. Die wasser-, mineralstoff- und fettfreie Hautsubstanz besteht im wesentlichen aus Kollagen und Mucinen (Glykoproteiden). Das Kollagen (Bindegewebesubstanz, leimgebende Substanz, Hautfibroin) bildet die Substanz der Bindegewebsfasern und damit das Gerüst der Lederhaut. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Salzlösungen und wird durch verdünnte Alkalien nur sehr langsam angegriffen. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken schwellend, starke Säurelösungen, pflanzliche Gerbstoffe, basische Chrom- und Eisensalze dagegen schrumpfend. Durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren und Alkalien wird Kollagen hydrolysiert und hierbei in Glutin (Leim) übergeführt. Mit dem Fasergewebe innig verbunden, aber der Menge nach sehr gegen dieses zurücktretend, ist noch ein Gewebe von elastischen Fasern vorhanden, die aus Elastin bestehen. Die Mucine der Haut, die von REIMER (*Dinglers polytechn.*

Journ. 205, 143 [1872]) als Intercellularsubstanz oder Coriin, von anderen als Zementsubstanz bezeichnet werden, sind in verdünnten Säuren, in verdünnten Lösungen von Alkalien, Erdalkalien und in 10%iger Kochsalzlösung löslich, aber unlöslich in Kochsalzlösung von geringerer oder höherer Stärke und in Wasser. Beim Trocknen der Blöße verkitten die Mucine die Bindegewebsfasern, wobei die aufgetrocknete Haut, die man als Hornleder bezeichnet, steif, hornartig und durchscheinend wird. Da man durch wiederholte Behandlung von Blößen mit Kalkwasser immer neue Mengen von Coriin erhält, so faßt REIMER dieses als einen aus dem Kollagen hervorgegangenen Stoff auf. Er schreibt dem Kollagen die Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$ und dem Coriin die Formel $C_{30}H_{53}N_{10}O_{15}$ zu. Nach KÖRNER (10. Jahresber. d. Deutsch. Gerberschule, S. 4) stellen Kollagen und Coriin nur verschiedene physikalische Zustände eines chemisch einheitlichen Stoffes dar und geht das erstere bei jedem Wärmegrade bei der Berührung mit Wasser in Lösung und bildet so das im Zustande der Verquellung befindliche Coriin. Die Mucine finden sich übrigens auch in der Schleimschicht. Ihre Löslichkeit in verdünnten Lösungen der Alkalien und Erdalkalien ist für das noch zu besprechende Äschern insofern wesentlich, als bei der Behandlung mit Kalkmilch die Mucine der Schleimschicht gelöst und dadurch der Zusammenhang zwischen Oberhaut und Lederhaut derart gelockert wird, daß die Oberhaut mit den Haaren von der Lederhaut mechanisch leicht entfernt werden kann.

Bei den von v. SCHROEDER und PAESSLER ausgeführten Untersuchungen, die sich auch auf den Stickstoffgehalt erstreckten, ergab sich die für die Lederuntersuchung wichtige Tatsache, daß dieser Gehalt (bezogen auf wasser-, mineralstoff- und fettfreie Hautsubstanz) bei den Blößen, die von derselben Tierart herrühren, nur ganz geringen Schwankungen unterliegt und deswegen als eine feststehende Größe anzusehen ist. Hinsichtlich des Stickstoffgehalts kann man die für die Gerberei wichtigen Blößen (die weniger wichtigen sind in Klammern aufgeführt) in folgende 3 Gruppen einteilen: 1. die Blößen von Rind, Kips (s. S. 613), Kalb, Roß und Schwein mit einem durchschnittlichen Stickstoffgehalt von 17,8%; 2. die Blößen von der Ziege (Hirsch und Reh) mit einem durchschnittlichen Stickstoffgehalt von 17,4%; 3. die Blößen vom Schaf (Hund und Katze) mit einem durchschnittlichen Stickstoffgehalt von 17,1%. Diese Tatsache ist sehr wichtig für die Lederuntersuchung. Wie später gezeigt wird, werden bei der Gerbung in den meisten Fällen stickstofffreie Stoffe von der Haut aufgenommen. Es kann demnach der Stickstoffgehalt des Leders als Grundlage zur Berechnung der im Leder vorhandenen Hautsubstanz und damit auch der vom Leder aufgenommenen Gerbstoffmenge dienen. Nach den genannten Forschern hat die wasser-, mineralstoff- und fettfreie Hautsubstanz der genannten Blößen folgende Elementarzusammensetzung:

	Rind, Kalb, Kips, Roß, Schwein	Ziege (Hirsch, Reh)	Schaf (Hund)	(Katze)
	in Prozenten			
C	50,2	50,3	50,2	51,1
H	6,4	6,4	6,5	6,5
N	17,8	17,4	17,1	17,1
O	25,4	25,7	26,0	25,1
S	0,2	0,2	0,2	0,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Wenn auch die Lederhaut bei den meisten tierischen Häuten den gleichen anatomischen Bau und annähernd die gleiche chemische Zusammensetzung hat, so lassen sich doch je nach der Art, nach dem Alter und der Ernährung der Tiere gewisse Verschiedenheiten wahrnehmen, deren Wesen sich meist auf die Stärke und auf die Beschaffenheit des Gefüges bezieht. Diese Unterschiede sind sowohl

an der Blöße als auch an dem Leder selbst zu beobachten. Es treten ferner in der Beschaffenheit des Narbens der einzelnen Hautsorten Verschiedenheiten auf, die namentlich in der verschiedenen Anordnung der Mündungen der Schweißkanäle sowie der nach dem Entfernen der Haare zurückgebliebenen Poren bestehen. Diese Unterschiede sind oft so ausgeprägt, daß sie es dem geübten Auge ermöglichen, in vielen Fällen mit Sicherheit zu bestimmen, von welcher Tierart und ungefähr aus welchem Lebensabschnitt des Tieres eine Blöße oder ein Leder stammt.

Vcn den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Haut sollen nur die wichtigsten aufgeführt werden. Kocht man Blöße mit Wasser, so löst sie sich bis auf einen geringen Rückstand auf. Die hierbei erhaltene Lösung liefert beim Erkalten eine feste Gallerte (Hautleim, Gelatine oder Glutin). Dieses Glutin ähnelt in seiner Elementarzusammensetzung sehr der eigentlichen Hautsubstanz. Es hat gleich dieser die Eigenschaft, amphoter zu reagieren, also sowohl mit Säuren als auch mit Basen chemische Verbindungen einzugehen, was wahrscheinlich darauf beruht, daß es gleichzeitig Carboxyl- und Aminogruppen enthält. Eine in gerberischer Hinsicht sehr wichtige Eigenschaft der Haut ist ihre Quellungsfähigkeit. Unter Quellung oder Imbibition versteht man die Aufnahme von Flüssigkeiten durch einen festen Körper, ohne daß dieser sich chemisch verändert.

Nach KÖRNER (10. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule, S. 13 und 14) treffen die Sätze, die nach den bisherigen Untersuchungen über das Verhalten quellbarer Stoffe gegen Wasser und andere Flüssigkeiten gelten, auch auf die Blößen zu. Die Blöße schwillt schon in reinem kalten Wasser leicht an, wesentlich stärker in Lösungen verdünnter Säuren und Alkalien, wobei nur wenig Hautsubstanz in Lösung geht. In stärkeren Lösungen schwillt die Blöße weniger; doch findet eine stärkere und bei längerer Einwirkung eine völlige Lösung der Hautsubstanz statt, ohne daß sie sich zersetzt. Bei sehr starken Lösungen von Säuren und Alkalien wird die Hautsubstanz in einfachere Stoffe zerlegt, wobei zunächst Peptone, dann Aminosäuren, Ammoniak und andere Stoffe gebildet werden. Im allgemeinen üben jedoch namentlich die Säuren eine besonders starke Quellwirkung auf die Hautsubstanz aus (KÖRNER, 11. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule, S. 11). Ausführliche Untersuchungen über die Schwellung der Hautsubstanz durch Säuren liegen von PAESSLER und APPELIUS (*Collegium* **1902**, 179), STIASNY (*Col egium* **1909**, 302, 313) und PROCTER (*Ztschr. Chem. Ind. Kolloide* Beiheft **1910/11**, 243) vor. STIASNY fand, daß mit der Zunahme der Stärke der Säure eine Steigerung der Schwellung und bei einer bestimmten Stärke, die bei Schwefelsäure etwa $n/_{20}$ beträgt, das Höchstmaß der Schwellung eintritt. Bei weiterer Steigerung des Säuregehalts findet dann aber eine Abnahme der Schwellung und schließlich sogar eine Schrumpfung statt, d. h. die Blöße enthält dann weniger Wasser, als sie bei der Berührung mit Wasser allein enthält. PROCTER hat festgestellt, daß die Schwellwirkung der verschiedenen Säuren nicht proportional ihrer Stärke ist, da einige schwächere Säuren, z. B. Milchsäure, eine stärkere Schwellwirkung haben als starke Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure. Durch die Gegenwart von neutralen Salzen, wie Kochsalz, wird die schwellende Wirkung der Säuren herabgesetzt. Die Ätzalkalien verhalten sich hinsichtlich ihrer Schwellwirkung ähnlich wie die starken Säuren. Auch bei ihnen tritt bei verdünnten Lösungen eine Höchstschwellung, bei weiterer Zunahme der Stärke wieder eine Abnahme der Schwellung ein. Durch Zusatz von Kochsalz konnte eine Herabsetzung der Schwellwirkung nicht beobachtet werden.

3. In der Gerberei verwendete Hautsorten. Die Gerberei verwendet vorzugsweise die Häute vom Rind, Büffel, Pferd, Schwein, von der Ziege und vom Schaf, außer diesen, jedoch seltener, die Häute und Felle von Hirschen, Gemsen, Renntieren, Rehen, Eseln, Zebras, Beuteltieren, Hunden, Katzen, Elefanten, Rhinozerossen, Seehunden, Walrossen, Krokodilen, Alligatoren, Schlangen, Fröschen u. dgl. Die Felle der verschiedensten Pelztiere werden unter Erhaltung der Haare bzw. der Wolle in der Pelzgerberei verarbeitet. Man belegt gewöhnlich die Häute der größeren Tiere und der Kriechtiere mit der Bezeichnung Haut, die der sonstigen kleineren Tiere mit dem Namen Fell.

Wegen ihrer Fäulnisfähigkeit können die Häute und Felle in dem Zustande, wie sie von den Tieren abgezogen worden sind, nicht aufbewahrt und verschickt werden. Diese frischen Häute bezeichnet man als Grünhäute oder grüne Häute. Sie müssen, weil selbst geringe Fäulniserscheinungen schon wesentliche Schäden und Wertverminderungen am fertigen Leder hervorrufen, entweder sofort eingearbeitet oder auf irgend eine Weise haltbar gemacht werden. Zum Haltbarmachen

salzt man die Häute mit Kochsalz ein, u. zw. gewöhnlich mit solchem, das mit Petroleum oder mit Soda vergällt ist (grüngesalzene Häute), oder man salzt sie und trocknet sie nachher etwas auf, was namentlich bei manchen ausländischen Sorten geschieht (trockengesalzene Häute), oder man trocknet sie ohne Anwendung von Salz (Trockenhäute oder trockene Häute). Die Verwendung von Alaun oder schwefelsaurer Tonerde als Vergällungsmittel für Häutesalz ist zu verwerfen. Kräftig wirkende fäulniswidrige Mittel benutzt man nur wenig zum Haltbarmachen von Häuten. Eine Ausnahme machen nur gewisse asiatische Kipse (s. S. 613) und Büffelhäute. Bei diesen verbindet man mit dem Trocknen eine Behandlung der Fleischseite mit Arsenverbindungen oder mit Sublimat. Die ersteren führen die Bezeichnung Arsenikkipse oder Arsenikbüffel, die letzteren präparierte Kipse oder präparierte Büffel.

Während bei den gesalzenen und trockengesalzenen Häuten das Salz in fester Form verwendet wird, nimmt man bei südamerikanischen Rindhäuten mitunter eine Behandlung durch Eintauchen in eine Salzlake vor und nennt dann solche Häute saumurierte Häute. Im internationalen Handel führen solche Häute die Bezeichnung saumurés und, wenn sie nachher noch getrocknet sind, saumurés secs.

Außer dem Salzen und Trocknen werden noch einige andere Verfahren zum Haltbarmachen der Häute und Felle angewendet. Hierher gehört das Pökeln oder Pickeln (vom englischen to pickle = pökeln). Dieses wird namentlich zum Haltbarmachen von Blößen benutzt und besteht in einer Behandlung mit Lösungen von Salzen, meist Kochsalz, und Säuren, meist Schwefelsäure. Bei dem richtigen Verhältnis zwischen Salz und Säure tritt keine Schwellung ein, weil Salze die schwellende Wirkung der Säuren vollständig aufheben. Man rechnet hierbei auf 100 *l* Wasser 10 *kg* Kochsalz und 1 *kg* Schwefelsäure. Außer zum Haltbarmachen von Blößen, namentlich von Schafsblößen und Spalten, wendet man das Pickeln in ausgedehntem Maße als vorbereitende Behandlung der Blößen bei verschiedenen Mineralgerbungen, besonders bei der Chromgerbung, an, weil dadurch den Mineralsalzen das Eindringen in die Haut erleichtert werden soll. In neuerer Zeit werden zum Pickeln anstatt Schwefelsäure andere Säuren, z. B. Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure und Ameisensäure, verwendet. SEYMOUR-JONES (*Collegium* **1904**, 186) empfiehlt die Verwendung von $^1/_4$%iger Ameisensäure und gesättigter Kochsalzlösung.

Bei den rohen Häuten und Fellen strebt man ferner eine Desinfizierung, d. h. die Zerstörung etwa vorhandener Krankheitskeime, an. Besonders ist das Augenmerk auf eine wirksame Bekämpfung der Milzbrandgefahr gerichtet. Der Milzbrand wird durch den Bacillus anthracis bzw. seine Sporen hervorgerufen. Gewöhnlich werden diese Krankheitserreger durch Häute eingeschleppt, die aus überseeischen Ländern stammen, in denen ein Viehseuchengesetz entweder überhaupt nicht besteht oder wenigstens nicht streng gehandhabt wird. Bei inländischen Häuten liegt eine Milzbrandgefahr kaum vor, da z. B. in Deutschland die Kadaver gefallener oder getöteter milzbrandkranker oder milzbrandverdächtiger Tiere nach bestimmten Vorschriften so unschädlich gemacht und beseitigt werden müssen, daß eine Ansteckung ausgeschlossen ist. Zur Entseuchung mit Milzbrandbakterien behafteter Häute sind viele Verfahren vorgeschlagen worden (E. MOEGLE, Zur Desinfektion milzbrandsporenhaltiger Häute und Felle. Inaug.-Diss. Jena 1912), von denen jedoch die meisten im großen nicht durchführbar sind, weil sie entweder die Häute in einer für die nachfolgende Gerbung ungünstigen Weise verändern oder zu kostspielig sind. Nach SEYMOUR-JONES (*Collegium* **1911**, 106) werden die Häute 24^h in eine Lösung von Ameisensäure (1–2%) und Sublimat (0,02%) eingelegt und dann in üblicher Weise gesalzen. Nach SCHATTENFROH (*Collegium* **1911**, 248) und KOHNSTEIN (*Collegium* **1911**, 297) wird eine vollständige Abtötung der Milzbrandkeime bewirkt, wenn man die Haut 6^h bei 40° in eine Lösung von 1% Salzsäure und 8% Kochsalz oder bei Zimmerwärme in eine Lösung von 2% Salzsäure und 10% Kochsalz einlegt, dann durch eine 1–2%ige Sodalösung zieht und in fließendem Wasser auswäscht. BECKER (*Collegium* **1911**, 198) empfiehlt zum gleichen Zwecke eine 0,05%ige Lösung von Senföl. R. LAUFFMANN, Die Bedeutung des Milzbrandes in der Lederindustrie. Prag 1917.

Die Beschaffenheit der Rohhaut ist von großem Einfluß auf die Güte des Leders. Im allgemeinen liefert dünne, klapprige Rohware ein schlechtes Leder, während gleichmäßig starke, kräftige, kernige Häute gutes Leder geben. Häute kranker und gefallener Tiere sind weniger gut geeignet als die geschlachteter oder

erjagter gesunder Tiere. Ferner ist die Beschaffenheit und der Wert der Häute abhängig von Rasse, Alter, geschlechtlicher Tätigkeit, Nahrung und Pflege; beispielsweise liefern Häute von großen männlichen Tieren im allgemeinen ein besseres Leder als Häute von alten weiblichen Tieren, zumal wenn diese oftmals trächtig gewesen sind. Das Fell eines Tieres, das schon Heu oder Gras gefressen hat, ergibt ein weniger gutes Leder als das Fell eines solchen, das lediglich mit Milch ernährt worden ist.

Die einzelnen Teile (Abb. 315) derselben Haut sind in ihrer Beschaffenheit und Stärke sehr verschieden. Der beste Teil ist in der Mitte der Haut, u. zw. vom Schwanz bis zum Anfang des Nackens und seitwärts bis über die Mitte des Bauches hinab; man bezeichnet diesen als Kern oder Croupon und unterscheidet bei ihm 2 Teile: den nach dem Schweif zu liegenden, Schild, und den nach dem Nacken zu liegenden, Rücken genannt. Der Abfall ist der Teil, der verbleibt, wenn man aus der Haut den Kern herausschneidet (crouponnieren).

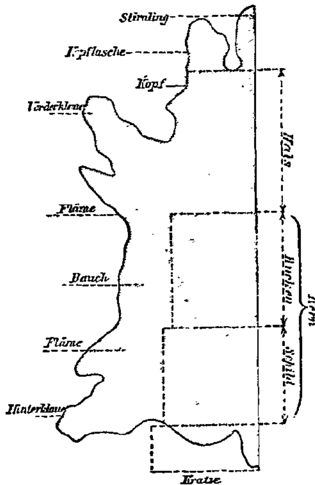


Abb. 315.
Die Teile einer Haut.

Die Rindhaut ist von allen in der Gerberei verwendeten Rohhautsorten die wichtigste. Man unterscheidet hierbei die Zahmhaut und die Wildhaut. Jene stammt von dem in Europa als Haustier gezüchteten Rind ab, während diese von dem namentlich in Südamerika, Indien, Ostasien und Afrika lebenden Rind herrührt. Da Europa nicht genügend Rindhäute erzeugt, so werden bedeutende Mengen von Wildhäuten alljährlich aus den genannten Ländern zu uns eingeführt. Hauptstapelplätze dieser im getrockneten oder trockengesalzenen Zustande zum Versand kommenden Häute sind Hamburg, London, Antwerpen und Havre.

Wir unterscheiden bei den Zahm- wie bei den Wildhäuten Ochsen-, Bullen- oder Stier-, Kuh-, Kalbinnenhäute und Kalbfelle. Die Ochsenhäute stammen von geschnittenen männlichen, die Bullen- oder Stierhäute von nicht geschnittenen männlichen Tieren, die Kuhhäute von weiblichen Tieren, die bereits gekalbt haben, und die Kalbinnenhäute von weiblichen Tieren, die etwa über 1 Jahr alt sind und noch nicht gekalbt haben. In Süddeutschland werden die Bullen auch Farren, in Norddeutschland zuweilen auch Färsen oder Starken genannt. Bei Bullenhäuten ist der Rücken, der bei den sonstigen Häuten der stärkste Teil ist, in großer Ausdehnung dünn, während Hals-, Kopf- und Seitenteile eine übermäßige Dicke haben und von losem, schwammigem Gefüge sind. Eine Mittelstellung zwischen Ochsen- und Bullenhäuten nehmen die Häute der sog. Altschneider oder Schnittochsen ein. Es sind dies männliche Rinder, die erst in späterem Alter geschnitten worden sind. Die Häute der jungen Rinder von der Geburt bis zum Beginn der Selbsternährung werden als Kalbfelle bezeichnet; von da ab bis zu einem Alter von etwa 1 Jahr nennt man die jungen Tiere ebenso wie die von ihnen herrührenden Felle und die aus diesen hervorgehenden Leder Pittlinge oder Pinken, zuweilen auch Strohfresser oder Grasfresser oder kurz Fresser. Die von Mastkälbern stammenden Felle nennt man Mastkalbfelle, die sich vor den gewöhnlichen Kalbfellen durch eine größere Fläche und ein höheres Gewicht auszeichnen. Die Kalbfelle liefern das beste Leder und stehen deswegen am höchsten im Preis. Sie kommen in gesalzenem oder getrocknetem Zustande in den Handel. Die Gewichte der grünen Kalbfelle schwanken je nach Alter und Rasse der Tiere etwa zwischen 2–7 *kg*, die der trockenen Felle zwischen 0,8 - 2,5 *kg*. Die grünen Mastkalbfelle sind bis zu 15 *kg* schwer. Das Gewicht der grünen Zahmhäute schwankt gewöhnlich innerhalb der Grenzen von 15 – 50 *kg*, geht aber in Ausnahmefällen bis zu 100 *kg* hinauf.

Unter den zu uns eingeführten Wildhäuten spielen die südamerikanischen Häute, die vorzugsweise aus den La-Plata-Staaten und dem südlichen Teil von Brasilien stammen, die bedeutendste Rolle. Die wichtigsten Arten der in den La-Plata-Staaten erzeugten Häute sind die Mataderos, Saladeros und Campos. Die Mataderos, die meist gesalzen, zuweilen aber auch getrocknet in den Handel kommen, sind Häute von Rindern, die in den großen städtischen Schlachthäusern zur Ernährung der Bevölkerung geschlachtet werden, während die Saladeros, die stets gesalzen sind, aus den großen Fleischextrakt- und Fleischkonservenfabriken der genannten Länder stammen. Die Campos, die von den für den Bedarf der Landbevölkerung geschlachteten Tieren herrühren und stets getrocknet sind, sind im allgemeinen von geringerem Werte und weniger geschätzt als die anderen beiden Sorten, weil auf das Trocknen sehr wenig Sorgfalt gelegt wird und sie infolgedessen meist beschädigt sind. Als Seronen bezeichnet man Teile von Rindhäuten, die als Umhüllung der aus Amerika eingeführten Tabak- und Erzballen gedient haben. Diese meist aus dem Rücken stammenden Teile werden

namentlich zur Herstellung von Sohlleder und Brandsohlleder verwendet. Unter den asiatischen Wildhäuten sind von größter Wichtigkeit die vorzugsweise aus den englischen Besitzungen in Indien über London nach Europa ausgeführten Kipshäute, die von dem kleinen, mit einem Rückenhöcker versehenen indischen Rind, dem Zebu, abstammen und wegen ihres niedrigeren Gewichts und ihrer geringeren Stärke meist zu Oberleder verarbeitet werden. Man unterscheidet bei diesen Häuten, die stets getrocknet sind, Arsenikkipse und belegte Kipse. Jene sind gewöhnlich sehr sorgfältig behandelt und zur besseren Frischerhaltung beim Trocknen mit einer Arseniklösung getränkt worden. Die belegten Kipse werden beim Trocknen auf der Fleischseite mit einem mehr oder weniger starken, in der Hauptsache aus Kalk und Ton bestehenden Anstrich versehen, womit im wesentlichen eine Beschwerung der Häute bezweckt wird. Die holländischen Besitzungen in Indien liefern ebenfalls große Mengen von getrockneten Wildhäuten, desgleichen China und Japan, sowie verschiedene Länder Afrikas. Eine Wildhautart, die äußerlich der Rindhaut fast gleichkommt, in der Güte dieser aber wesentlich nachsteht, ist die in neuerer Zeit in Europa in immer größeren Mengen verarbeitete Büffelhaut. Die Büffelhäute werden sowohl aus Ostindien als auch aus Holländisch-Indien in großen Mengen ausgeführt. Aus Ostindien kommen Büffelhäute, die mit Arsenik behandelt (Arsenikbüffel) oder mit Kalkbelag (belegte Büffel) versehen sind. Feinere Sorten, die sorgfältig von anhängendem Fleisch befreit und dann getrocknet werden, bezeichnet man, weil sie sehr durchscheinend sind, als Transparentbüffel.

Der Gerber spricht von der Stellung der Haut und versteht darunter das Verhältnis der Fläche zur Dicke. Eine voll- oder gutgestellte Haut weist in allen Teilen eine ihrer Ausdehnung entsprechende Stärke auf, so daß der Unterschied in der Stärke bei den verschiedenen Teilen verhältnismäßig gering ist, während bei einer schlechten oder abfälligen Stellung dieser Unterschied sehr groß, die Abnahme der Stärke nach den Seitenteilen zu bedeutend ist.

Die Haut des weiblichen Rindes hat ein feines und elastisches Fasergewebe, so daß das daraus hervorgehende Leder eine feinere Narbenbildung und einen feineren Schnitt hat. Die Haut des männlichen Rindes erreicht meist ein höheres Gewicht und eine größere Stärke; das Fasergewebe ist aber gröber und dementsprechend auch die Narbenbildung und der Schnitt. Die Haut des Ochsen hat stets eine bessere Beschaffenheit als die des Bullen. Die Häute jüngerer Tiere sind im allgemeinen feiner in der Faser und im Narben als die der älteren. Häute von Weidevieh sind besser als solche von Stallvieh. Jede Ernährung, bei der eine möglichst starke Entwicklung des Fleisches und großer Fettansatz bezweckt wird, ist ungünstig für die Hautentwicklung; Mastvieh liefert daher weniger gute Häute. Schlechte Ernährung, Mangel an Bewegung, übermäßige Anstrengung bei der Arbeit und schlechte Pflege üben ebenfalls einen ungünstigen Einfluß auf die Häute aus. In einem gemäßigten und feuchten Klima werden die besten Häute erzeugt; ungünstig wirken immer größere Wärme und Trockenheit.

Eine Hauptaufgabe des Gerbers ist die richtige Auswahl der Rohhäute für einen bestimmten Zweck, u. zw. gilt dies nicht nur für Rindhäute, sondern auch für jede andere Hautsorte. Die Größe, die Stärke, die Stellung der Haut, ihre sonstige Beschaffenheit ist maßgebend für die Lederart, die daraus hergestellt werden soll, und schließlich auch für die Art und Weise, wie die Gerbung zu leiten ist, weil Häute von verschiedener Beschaffenheit auch beim Gerben verschieden behandelt werden müssen.

Die Roß-, Esel- und Maultierhäute, die hinsichtlich der Dicke und Festigkeit den Rindhäuten nachstehen, eignen sich besonders für Schuhoberleder. Während früher die Roßhaut ganz vernachlässigt war, spielt das Roßleder gegenwärtig eine wichtige Rolle. Die Häute von einheimischen Pferden (Zahmroßhäute) sind, weil sie meist von alten abgetriebenen Tieren herrühren, im allgemeinen von geringerem Werte als die der in den südamerikanischen Steppen lebenden Pferde (Wildroßhäute). Bezeichnend für die Roßhaut ebenso wie für die Haut des Esels, Maultiers und Zebras, überhaupt aller pferdeartigen Tiere ist, daß sie auf der Fleischseite des hinteren Rückenteils mit zwei über den ganzen Afterteil reichenden, oft miteinander zusammenhängenden Schichten von kautschukähnlicher Beschaffenheit belegt sind. Diese Teile der Haut, die man als Spiegel bezeichnet, sind in gegerbtem Zustande als Schuhvorderteil sehr geschätzt. Beim Verarbeiten der Häute werden diese Spiegelteile meist herausgeschnitten und von den übrigen Hautteilen (Schilder

Hälse) getrennt gegerbt, da beide verschiedene Verwendungsweisen haben. Die Roßledergerberei wird gegenwärtig in großem Umfange betrieben, namentlich in Schleswig-Holstein, England und Dänemark. Aus Fohlenfellen wird meist ein kräftiges glacégares Handschuhleder hergestellt.

Schweinshäute werden nur in gewissen Gegenden, namentlich in Süddeutschland, Österreich und England, in größeren Mengen für bestimmte Zwecke, wie für Sattler- und Buchbinderleder, verarbeitet. Diese Häute geben ein etwas poröses, aber trotzdem zähes, festes und dauerhaftes Leder.

Ein sehr gutes Fell für feinere Leder (für feines Schuhwerk, Buchbinderarbeiten, Handschuhe u. s. w.) liefern die Ziegen. Die Ziegenfelle kommen, meist in getrocknetem Zustande, vorzugsweise aus den europäischen Gebirgsländern, ferner aus Afrika, Mittelamerika und in allergrößter Menge aus Ostindien. Die Güte der Felle hängt wesentlich von dem Alter und Ursprungsland ab. Die von ganz jungen Tieren stammenden Felle, die man als Zickel- oder Saugziegenfelle bezeichnet, haben den höchsten Wert und werden ausschließlich zu feinstem Glacéleder für Handschuhe verarbeitet. Das Ziegenleder steht wegen seines feineren Gefüges und seiner größeren Festigkeit weit höher als Schafleder.

Schaffelle. Bei diesen werden die von jungen Tieren stammenden Lammfelle, die vorzugsweise zur Herstellung von glacégarem Handschuhleder dienen, mehr geschätzt als die Felle alter Tiere. Die Güte der Felle verschiedener Schafrassen ist sehr verschieden; im allgemeinen gilt, daß die Rassen, die eine schlechte Wolle geben, bessere Felle liefern als solche mit feiner, guter Wolle. Die Schaf- und Lammfelle, die meist in getrocknetem Zustande in den Handel kommen, stammen namentlich aus Ostindien, Kleinasien, Griechenland, den Balkanländern, Italien, Spanien, Nordafrika und Australien. Lamm- und Schafleder werden namentlich zu Handschuhen, Schuhen, Pantoffeln, Futterleder, in der Taschnerei u. s. w. verarbeitet.

Die Felle von Hirschen, Rehen, Gemsen, Renntieren u. dgl. werden meist zu Sämischleder gegerbt, und die daraus hergestellten Leder dienen zur Herstellung von Handschuhen, Kleidungsstücken, Bandagen u. a. m.

Von anderen Häuten und Fellen, die nicht Marktwaren in dem Umfange wie die bereits genannten Fellsorten bilden und für besondere Zwecke sehr brauchbares Leder liefern, sind hervorzuheben: Nilpferd- und Walroßhäute, die im lohgaren oder chromgaren Zustande zu Polierscheiben für Stahlwaren verarbeitet werden, Seehundfelle, Schlangen-, Haifisch-[1], Alligatoren- und Froschhäute, die vorzugsweise zu Leder für Täschnerarbeiten gegerbt werden.

An den rohen Häuten und Fellen können mannigfache fehlerhafte Erscheinungen auftreten, die ihren Wert mehr oder weniger stark herabsetzen und beim Einkauf und bei der Auswahl für die Gerbung berücksichtigt werden müssen. Die hierbei in Betracht kommenden Fehler lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1. in solche, die schon an der Haut des lebenden Tieres vorhanden gewesen sind, und 2. in solche, die durch ein unsachgemäßes Arbeiten beim Abziehen oder Haltbarmachen entstanden sind (PAESSLER, Ledertechnische Rundschau **1910**, 401; **1912**, 337). Zu den Fehlern der ersten Gruppe gehören zunächst die Schäden, die durch die Larven der Dasselfliege (Hypoderma bovis), die sog. Engerlinge, hervorgerufen werden und von denen namentlich die Rinder und das Wild betroffen werden. Die Dasselfliegen legen ihre Eier an die Haare der weidenden Tiere oder auch an Grashalme ab, die als Futter aufgenommen werden. Aus den Eiern entwickeln sich die kleinen Larven, die aber nach neueren Forschungen[2] nicht, wie bisher angenommen wurde, unmittelbar von der Hautoberfläche in die Unterhaut vordringen, sondern durch Ablecken zuerst in die Maulhöhle und den Schlund gelangen. Sie durchbrechen dann die Schlundwand, durchwandern den Körper, gelangen in das Unterhautzellengewebe, machen dort ihre Weiterentwicklung durch und rufen schließlich in der Haut Geschwüre bis zu Taubeneigröße, die sog. Dasselbeulen, hervor. Werden die Tiere geschlachtet, wenn diese Beulen noch nicht verheilt sind, so zeigt auch das fertige Leder Löcher (offene Engerlinge), die oft in sehr großer Anzahl vorhanden sind und die betreffenden Teile vollständig unbrauchbar machen. Werden die Tiere später geschlachtet, wenn die Beulen ver-

[1] Über das Fangen und Verarbeiten der Haifische s. Fette und Öle, Bd. V, 179.

[2] Mitteilungen des Ausschusses zur Bekämpfung der Dasselplage, 1.–7. Bericht. Berlin, F. A. Günther & Sohn; STRÖSE, Untersuchungen über die Biologie der Dasselfliege und über die Bekämpfung der Dasselplage. *Arbb. Gesundheitsamt* **34**, 41 [1910]; GANSSER, Die Dasselfliege (Mitteil. des Veterinäramts des eidgenöss. Volkswirtschafts-Depart. **1923**, 501); derselbe Verfasser, Häuteschäden und ihre Bekämpfung. Bern 1927; K. BRASSLER, Die Bekämpfung der Dasselfliegenplage. Berlin 1926.

heilt sind, so hinterbleiben hornartige Stellen (geschlossene Engerlinge), die die Verwendbarkeit und den Wert des Leders wesentlich beeinträchtigen. Die Vermehrung der Dasselfliegen und ihr Schaden wird durch Ausdrücken der reifen Larven oder durch Anstechen der weniger entwickelten Larven bei dem Weidevieh bekämpft. Weitere Fehler der ersten Gruppe sind Insektenstiche und ihre Narben, ferner Dornen-, Stachelzaun-, Wald- und Hornrisse, die sich das Vieh auf der Weide zuzieht, die Veränderungen der Haut durch Krankheit und Krankheitserscheinungen (Geschwüre, Pockennarben, Warzen), durch unsaubere Viehhaltung, durch Peitschenhiebe und Antreibestachel, durch absichtlich beigebrachte Beschädigungen zum Kennzeichnen des lebenden Viehes, z. B. Brände. In die zweite Gruppe fallen die Beschädigungen durch Fleischerschnitte, Handlöcher, den Schächtschnitt, durch unrichtiges Aufschlitzen der Haut vor dem Abziehen, durch unnötiges Beschmutzen der Haut mit Blut, durch unsachgemäßes oder zu spätes Haltbarmachen. Hierher gehören die Schäden, die gewöhnlich als Salzflecken bezeichnet werden und verschiedenartige Ursachen haben (EITNER, *Gerber* **1913**, 99; PAESSLER, *Collegium* **1912**, 379; BECKER, *Collegium* **1912**, 606; KOHNSTEIN, Allgemeine Gerberzeitung **1913**, Nr. 16; ABT, *Collegium* **1912**, 388; ROMANA und BALDRACCO, *Collegium* **1912**, 533; STATHER, *Collegium* **1928**, 567), so namentlich: zu spätes und ungenügendes Salzen und dadurch hervorgerufene Fäulnis- und Zersetzungserscheinungen der Hautsubstanz bzw. des in der Haut zurückgebliebenen Blutes, mit Verfärbungen der Haut verbundene andersartige Bakterienwirkungen, Verunreinigungen des Häutesalzes, z. B. mit Eisen oder Gips, namentlich aber Verwendung eines für Häutesalz ungeeigneten Vergällungsmittels. Nach PAESSLER (*Collegium* **1912**, 384) werden die Salzflecken vermieden, wenn man als Vergällungsmittel für das Häutesalz nicht Petroleum, sondern calcinierte Soda verwendet. BECKER (*Collegium* **1912**, 417), nach dessen Versuchen die Salzflecken auf farbstoffbildende Mikroorganismen zurückzuführen sind, hat ebenfalls festgestellt, daß die Salzfleckenbildung durch einen Zusatz von 4% calcinierter Soda zum Häutesalz verhindert wird (R. LAUFFMANN, Haut- und Lederfehler. Berlin 1926.)

B. Die Gerbstoffe.

1. Die Gerbstoffe der Rot- oder Lohgerberei (pflanzliche Gerbemittel).

Teile (Rinden, Früchte, Hölzer, Wurzeln und Blätter) vieler Pflanzen enthalten organische Stoffe, die gerbend auf die tierische Haut wirken und deswegen Gerbstoffe oder wegen ihres sauren Charakters auch Gerbsäuren genannt werden. Den Gerbstoff der Galläpfel, dessen chemische Natur am meisten erforscht ist, bezeichnet man auch als Tannin (s. d.). Die übrigen Gerbstoffe, die verhältnismäßig wenig untersucht sind, decken sich mit wenig Ausnahmen nicht mit dem Galläpfeltannin. Das Studium der Gerbstoffe wird sehr erschwert dadurch, daß sie nicht krystallisieren und daß sie durch die Einwirkung der Luft und der meisten Chemikalien bald tiefgreifende Veränderungen erfahren. Ursprünglich hielt man die Gerbstoffe für Glucoside, was man aber durch die neueren Untersuchungen widerlegt zu haben glaubte, während die Ergebnisse der Forschungen E. FISCHERS und K. FREUDENBERGS (*B.* **45**, 915, 2709 [1912]) für die glucosidische Natur der Gerbstoffe, wenigstens des Tannins, sprechen. Die meisten Gerbstoffe leiten sich von dem Pyrogallol oder von dem Pyrocatechin ab; sie können demgemäß in 2 Gruppen, die Pyrogallolgerbstoffe und die Pyrocatechin- oder Protocatechugerbstoffe, eingeteilt werden, die allerdings nicht scharf getrennt sind, da es auch Gerbemittel mit Gerbstoffen gibt, die beiden Gruppen angehören.

Die Bezeichnung der beiden Gruppen rührt daher, daß die Pyrogallolgerbstoffe bei der trockenen Destillation neben anderen Zersetzungsstoffen vorwiegend Pyrogallol, die Pyrocatechingerbstoffe dagegen Pyrocatechin (Brenzcatechin) liefern. Neben diesen Unterschieden bei der Kalischmelze gibt es noch andere, die beiden Gruppen unterscheidende Merkmale. Nach TRIMBLE (The Tannins, Bd. II, 131, Philadelphia 1892) kann man eine Anzahl auf ihre Elementarzusammensetzung untersuchter Gerbstoffe auch nach ihrem verschiedenen Kohlenstoffgehalt in 2 Gruppen einteilen, von denen die eine mit etwa 52% *C* nur Pyrogallolgerbstoffe, die andere mit etwa 60% *C* nur Pyrocatechingerbstoffe enthält. Die Pyrogallolgerbstoffe liefern ferner mit Eisensalzen blauschwarze Färbungen und Fällungen, mit Bromwasser keine Fällungen, mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung Niederschläge und werden beim Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure nicht oder nur zu einem geringen Teile gefällt, während Pyrocatechingerbstoffe mit Eisensalzen meist grünschwarze Färbungen, mit Bromwasser Fällungen, mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung keine Niederschläge geben und beim Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure vollständig gefällt werden. Die meisten Gerbstofflösungen scheiden beim Stehenlassen einen Satz ab, der bei den Pyrogallolgerbstoffen aus Stoffen (in der Hauptsache aus Ellagsäure) besteht, die bei der Gerbung auf den Ledern einen Belag, die sog. Blume, bilden; bei den Pyrocatechingerbstoffen besteht er im allgemeinen aus den sog. Phlobaphenen, die entweder als Anhydride oder als Oxydationsprodukte der Gerbstoffe aufzufassen sind.

Über die Zugehörigkeit der wichtigsten Gerbstoffe zu den beiden Gruppen gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß:

Pyrogallolgerbstoffe sind die Gerbstoffe aus: Valonea, Myrobalanen, Dividivi, Algarobilla, Knoppern, Eichenholz, Kastanienholz, Sumach.

Pyrocatechingerbstoffe sind die Gerbstoffe aus: Eichenrinde, Edelkastanienrinde, Fichtenrinde, Mimosenrinde, Mangrovenrinde, Malletrinde, Hemlockrinde, Quebrachoholz, Catechu, Gambir.

Eichen- und Edelkastanienrinde enthalten übrigens nicht nur Pyrocatechingerbstoffe, sondern außer diesen geringe Mengen von Pyrogallolgerbstoffen.

Den Gerbstoffen ist eine Anzahl von gemeinsamen Eigenschaften und Reaktionen eigentümlich. Hierzu gehören namentlich folgende: sie werden aus ihren Lösungen von tierischer Haut aufgenommen und führen diese hierbei in Leder über; sie sind Stoffe säureartiger Natur und geben mit Basen salzartige Verbindungen; sie sind nicht krystallisierbar, geben keine krystallisierenden Verbindungen, haben einen zusammenziehenden Geschmack, liefern mit Eisensalzen gefärbte Niederschläge, mit Leim-, Eiweißlösungen oder Alkaloiden amorphe Fällungen. Die einzelnen Gerbstoffe erteilen dem Leder sehr verschiedene Eigenschaften. Die Pflanzenteile, die den Gerbstoff als wirksamen Bestandteil führen und zur Gerbung verwendet werden, bezeichnet man als Gerbemittel.

Untersuchung (s. auch Gerbextrakte, Bd. V, 666). Zur Ermittlung des Gerbstoffgehalts in den Gerbemitteln ist eine große Anzahl von Untersuchungsverfahren ausgearbeitet und vorgeschlagen worden, von denen jedoch die meisten keine genügend zuverlässigen Ergebnisse liefern. Wirklich brauchbare Werte ergibt bei peinlich genauer Einhaltung der hierfür aufgestellten Vorschriften das von v. SCHROEDER abgeänderte LÖWENTHALsche Titrierverfahren (Bericht über die Verhandlungen der Kommission zur Feststellung eines einheitlichen Verfahrens der Gerbstoffbestimmung, Cassel 1885; J. PAESSLER, Die Verfahren zur Untersuchung der pflanzlichen Gerbemittel, Selbstverlag, 1921, neue Auflage in Bearbeitung) und das indirekt-gewichtsanalytische Hautpulververfahren, über dessen Ausführung auf den Versammlungen des „Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker" (I. V. L. I. C.) bestimmte Vereinbarungen getroffen worden sind. Das LÖWENTHALsche Verfahren, das gegenwärtig nur noch wenig angewendet wird, liefert Zahlen, die sich auf Galläpfeltannin beziehen und erst mit besonderen Umrechnungszahlen in *Gew.-%* umgerechnet werden müssen. Handelt es sich nur um eine annähernde Wertbestimmung eines Gerbemittels, so genügt das von v. SCHROEDER ausgearbeitete Spindelverfahren (J. v. SCHROEDER, Methode zur Bewertung der Gerbemittel, 1908, Craz & Gerlach, Freiberg i. Sa.), das darauf beruht, daß man die Dichte des aus einer bestimmten Menge von Gerbemittel mit einer bestimmten Wassermenge hergestellten Auszugs ermittelt und alsdann aus Tafeln, die für diesen Zweck für die gebräuchlichsten Gerbemittel ausgearbeitet worden sind, den der gefundenen Dichte der Lösung entsprechenden Gerbstoffgehalt des Gerbemittels abliest. Das Hautpulververfahren wurde ursprünglich in der Form des Filterverfahrens ausgeführt, ist aber seit 1907 vom I. V. L. I. C. durch das Schüttelverfahren als offizielles Verfahren ersetzt worden (J. PAESSLER, Die Verfahren zur Untersuchung der pflanzlichen Gerbemittel, Selbstverlag, 1921). Auf dem europäischen Festlande wird jedoch meist noch das Filterverfahren angewendet. Dieses liefert einen etwas höheren Gerbstoffgehalt als das Schüttelverfahren. Der Unterschied zwischen den nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Gerbstoffgehalten ist bei den verschiedenen Gerbemitteln verschieden und wechselt auch bei verschiedenen Mustern derselben Gerbemittelart. Doch kann bei ein und derselben Gerbemittelart mit einem durchschnittlichen Unterschied gerechnet werden, so daß mit diesem der Gerbstoffgehalt nach dem einen Verfahren auf den nach dem anderen umgerechnet werden kann. In die weiter unten folgende Zusammenstellung der Gerbstoffgehalte der wichtigsten Gerbemittel sind auch diese durchschnittlichen Unterschiede mit aufgenommen worden (Vorschrift des internationaloffiziellen Verfahrens der quantitativen Gerbstoffanalyse [Schüttelverfahren], *Collegium* **1927**, 333).

Während früher, bis vor etwa 40 Jahren, in Deutschland mit wenig Ausnahmen entweder ausschließlich mit Eichenrinde oder in manchen Gegenden ausschließlich mit Fichtenrinde gegerbt wurde, werden gegenwärtig außer diesen in den meisten Lederfabriken noch andere pflanzliche Gerbemittel angewendet, die aus dem Auslande eingeführt werden und sich vor den genannten einheimischen Gerbemitteln durchweg durch höhere Gerbstoffgehalte auszeichnen. Außer Eichen- und Fichtenrinde sind früher in Deutschland nur noch Valonea, aber auch nur in geringen Mengen, und Sumach verwendet worden. Der letztere kommt aber nicht als Ersatz der genannten Gerbemittel in Betracht, sondern dient schon seit längerer Zeit zur Herstellung ganz bestimmter Lederarten, besonders der sumachgaren Kalb-, Ziegen- und Schafleder. Daß man im Laufe der letzten Jahrzehnte zu anderen Gerbemitteln übergegangen ist, liegt zu einem nicht geringen Teile darin begründet, daß die deutsche Erzeugung an Gerbemitteln nicht gleichen Schritt halten konnte mit der Erhöhung des Gerbstoffbedarfs. Eine statistische Berechnung hat ergeben, daß Deutschland nicht mehr als $^1/_7$ bis höchstens $^1/_6$ seines Bedarfs an pflanzlichen Gerbemitteln durch die eigene Erzeugung decken kann. Der Bezug ausländischer Gerbemittel ist ferner darauf zurückzuführen, daß man bestrebt war, die lange Gerbedauer, wie sie bei der ausschließlichen Verwendung der einheimischen Gerbe-

mittel stattfindet, wesentlich abzukürzen. Hierzu bedarf man vor allen Dingen der gerbstoffreicheren Gerbemittel. Während bei der Eichen- und Fichtenrinde der Gerbstoffgehalt nach dem Filterverfahren im Mittel etwa 10—12% beträgt und etwa von 6—18% schwankt, liegt der mittlere Gerbstoffgehalt der wichtigsten ausländischen Gerbemittel zwischen 20 und 50%. Weitere Vorzüge der letzteren bestehen darin, daß in ihnen der Gerbstoff billiger zu haben ist, wenigstens billiger als in der Eichenrinde, und daß er sich bei ihnen wesentlich besser ausnutzen läßt als bei den gerbstoffarmen Gerbemitteln.

Bei der Wertbemessung der Gerbemittel kommt in erster Linie der Gerbstoffgehalt in Betracht. Zur sonstigen Beurteilung und für einen Vergleich verschiedener Gerbemittel müssen auch noch andere Umstände herangezogen werden. Hierbei ist namentlich der Preis zu erwähnen.

Ein Vergleich der Preise für 100 *kg* bietet keinen richtigen Maßstab, sondern man muß für die einzelnen Gerbemittel aus dem durchschnittlichen Preis für 100 *kg* im verwendungsfertigen Zustande (also gemahlen frei Gerberei) und aus dem durchschnittlichen Gerbstoffgehalte den Preis für 1 *kg* Gerbstoff berechnen. Wenn z. B. bei Eichenrinde der durchschnittliche Preis für 100 *kg* M. 10,50 und der durchschnittliche Gerbstoffgehalt nach dem Filterverfahren 10% beträgt, so kostet 1 *kg* Eichenrindengerbstoff im Durchschnitt M. 1,05.

Bei der Beurteilung eines Gerbemittels müssen ferner die Farbe, die es dem Leder erteilt, die Eigenschaften, die es im übrigen dem Leder verleiht, und die Fähigkeit, Säure zu bilden, berücksichtigt werden. Da in Deutschland die Gerberei ursprünglich nur mit Eichen- und Fichtenrinde arbeitete, so ist auf dem deutschen Markte auch die Lederfarbe die beliebteste, die bei der Gerbung mit diesen Gerbemitteln erhalten wird, d. i. die Farbe, die man gewöhnlich als lederbraun bezeichnet. Die ausländischen Gerbemittel verhalten sich in dieser Beziehung zum Teil anders. Manche erteilen z. B. dem Leder eine ausgesprochene rote Farbe, andere liefern ein Leder, das zunächst hell ist, aber unter dem Einflusse des Lichtes sehr stark nachdunkelt.

Eine bekannte Tatsache ist, daß man bei ausschließlicher Verwendung von Eichenrinde Leder jeder Art, Unterleder wie Oberleder, in vorzüglicher Beschaffenheit herstellen kann. Die Eichenrinde ist also gewissermaßen ein Universalgerbemittel, mit dem je nach der Anwendungsweise Leder aller Art in einwandfreier Beschaffenheit erzeugt werden kann. Über die übrigen Gerbemittel wird gewöhnlich anders geurteilt. Manchen schreibt man die Eigenschaft zu, das Leder fest und hart zu machen, während bei anderen das Gegenteil erzielt werden soll. Man folgert hieraus, daß jedes dieser Gerbemittel eine beschränkte Anwendungsweise habe. Diese Anschauung mag bis zu einem gewissen Grade ihre Berechtigung haben; doch darf in dieser Beziehung nicht zu weit gegangen werden. Bei richtiger Anwendung und vor allen Dingen bei sachgemäßer Verbindung miteinander kann man mit den anderen Gerbemitteln auch Leder aller Art erzeugen. Es darf nicht außer acht gelassen werden, daß eigentlich kaum eines dieser ausländischen Gerbemittel ausschließlich benutzt wird, sondern daß man sie gleichzeitig neben Eichen- und Fichtenrinde und in Verbindung miteinander verwendet. Es ist die Aufgabe eines sachkundigen Gerbers, die verschiedenen Gerbemittel so zu kombinieren, daß das mit ihnen erzeugte Leder den Anforderungen seiner Abnehmer in jeder Weise genügt. Hierzu ist es erforderlich, daß er die Eigenschaften und Wirkung der Gerbemittel gründlich kennt.

In bezug auf die Fähigkeit, Säure zu bilden, verhalten sich die Gerbemittel sehr verschieden. Es gibt einige, die diese Eigenschaft in hohem Maße zeigen, andere, die Säure nur in sehr geringen Mengen bilden. Ohne die Mitwirkung von Säuren kann man kein gutes Leder erzeugen. Die Säuren, die in den Gerbebrühen sich bilden, sind im wesentlichen Essigsäure und Milchsäure, die nach ANDREASCH (*Gerber* **23**, 111 [1897]; Gärungserscheinungen in Gerbebrühen, Leipzig 1926) unter Mitwirkung von Hefen und Bakterien aus den zuckerartigen Stoffen (trauben- und rohrzuckerartige Stoffe) und aus den übrigen löslichen Stoffen der Gerbemittel, die

man unter der Bezeichnung „lösliche Nichtgerbstoffe" zusammenfaßt, aber nicht aus dem Gerbstoff hervorgehen. Die Essigsäure bildet sich aus den zuckerartigen Stoffen und die Milchsäure vorwiegend aus den übrigen löslichen Nichtgerbstoffen. Früher hielt man lediglich die zuckerartigen Stoffe für Säurebildner. Durch die verdienstvollen Untersuchungen ANDREASCHS ist die Bedeutung der übrigen Nichtgerbstoffe als Säurebildner klargelegt worden. Die weiter unten folgende Zusammenstellung (vgl. S. 619) enthält die Gehalte an traubenzuckerartigen Stoffen, an löslichen Nichtgerbstoffen und an beiden zusammen sowie zum besseren Vergleiche auch die Mengen von diesen Stoffen, die auf 100 Tl. Gerbstoff entfallen. Am reichsten an Säurebildnern sind die inländischen Rindengerbemittel, die Eichen- und Fichtenrinde; weniger enthalten die Fruchtgerbemittel und die ausländischen gerbstoffreichen Rindengerbemittel, und am ärmsten daran sind die Holzgerbemittel. Hinsichtlich der Verwendung verschiedener Gerbemittel gilt die wichtige Regel, daß man die an Säurebildnern armen Gerbemittel möglichst nicht allein, sondern besser in Verbindung mit solchen Gerbemitteln verwenden soll, die einen höheren Gehalt an diesen Stoffen haben.

Von ausländischen Gerbemitteln, die sich in die einheimische Lederindustrie eingeführt haben, sind folgende zu nennen: von Rinden: Mimosenrinde, Mangrovenrinde und Malletrinde; von Früchten: Valonea, Trillo, Myrobalanen und Dividivi; von Gallen: Knoppern; von Holz: Quebrachoholz; von Blättern: Sumach (s. Bd. V, 666).

Die Eichenrinde (Rinde von Quercus sessiliflora und Quercus pedunculata) wird in den Eichenschälwäldern gewonnen[1], die in etwa 12–20jährigem Umtrieb bewirtschaftet werden und in denen die Rindengewinnung Hauptnutzung, die Holzgewinnung lediglich Nebennutzung ist. Die eigene Erzeugung Deutschlands reicht aber nicht aus, so daß noch bedeutende Mengen, namentlich aus Ungarn, eingeführt werden. Die junge Rinde, die man im Frühjahr durch Schälen der gefällten Eichen gewinnt, wird als Spiegel- oder Glanzrinde bezeichnet. Die von alten Eichen als Nebenerzeugnis gewonnene Eichenaltholzrinde ist in der Gerberei weniger gut verwendbar, da sie infolge des hohen Gehalts an Borke viel weniger Gerbstoff enthält. In manchen Gegenden wird auch diese Rinde, nachdem sie von Borke möglichst befreit worden ist, für gerberische Zwecke herangezogen. Derartige entborkte Eichenrinde enthält mitunter ebensoviel Gerbstoff wie eine gute Spiegelrinde, aber wesentlich weniger säurebildende Stoffe, so daß sie keine so allgemeine Verwendung finden kann. Die Eichenrinde liefert bei richtiger Anwendung ein vorzügliches Leder, ist aber das teuerste Gerbemittel, besonders wenn man berücksichtigt, daß der Gerbstoff in ihr fast durchweg sehr schlecht ausgenutzt wird. Die Eichenrinde ist von allen in Betracht kommenden Gerbemitteln das gerbstoffärmste. Dies hat zur Folge, daß bei ihrer Anwendung sich nur verhältnismäßig schwache Brühen bilden, so daß die Gerbung sehr lange dauert. Diese Nachteile haben zu dem Bestreben geführt, die Eichenrinde entweder teilweise oder auch ganz durch andere Gerbemittel zu ersetzen, in denen der Gerbstoff zu einem niedrigeren Preis erhältlich ist und bei deren Anwendung wegen des hohen Gerbstoffgehalts sich stärkere Brühen bilden und infolgedessen die Gerbedauer wesentlich herabgesetzt wird. Die Eichenrinde ist in Nord- und Mitteleuropa schon seit Jahrhunderten das gebräuchlichste Gerbemittel.

Die Fichtenrinde (Rinde von Picea excelsa) (s. auch Bd. V, 666), die als Gerbemittel früher nur sehr wenig beachtet wurde, wird als Nebennutzung in den Fichtenhochwaldungen gewonnen. In manchen Gegenden wird die Fichte als Rottanne und die von dieser gewonnene Rinde kurz als Tannenrinde bezeichnet. Die Rinde der Edel- oder Weißtanne enthält im Gegensatz zur Fichtenrinde nur wenig Gerbstoff und kommt deswegen als Gerbemittel nicht in Betracht. Die Fichtenrindenerzeugung ließe sich in Deutschland noch wesentlich erhöhen. Es werden noch bedeutende Mengen von Fichtenrinde nach Deutschland, namentlich aus Österreich und der Tschechoslowakei, eingeführt. Die Fichtenrinde ist noch zuckerreicher als Eichenrinde. Bei ausschließlicher Verwendung von Fichtenrinde wird man bei Sohlleder nie die Festigkeit und bei Oberleder nie die Milde erzielen, die die Eichenrinde dem Leder erteilt. Trotzdem erhält man bei anteiliger Benutzung, besonders in den ersten und mittleren Abschnitten der Gerbung, Leder, die denen der reinen Eichengerbung sich an die Seite stellen können.

Die Mimosenrinde (über Vorkommen u. s. w. s. Gerbextrakte, Bd. V, 666). Nach den praktischen Erfahrungen bewährt sich die Mimosenrinde namentlich in der Unterledergerberei.

Die Mangroven- oder Manglerinde (Vorkommen u. s. w. s. Gerbextrakte, Bd. V, 666), ist ein Gerbemittel, das erst seit 1904 in den Handel gelangt und auf wiederholte Vorschläge PAESSLERS hin sich immer mehr in die Gerberei einführt. Hindernd wirkte ursprünglich die rote Farbe, die diese Rinde dem Leder erteilt. Bei sachgemäßer Anwendung in Verbindung mit anderen Gerbemitteln läßt sich diese Eigenschaft abmindern oder sogar vollständig beseitigen. Die von einzelnen aufgestellte Behauptung, die Mangrovenrinde wirke überhaupt nicht gerbend, ist unzutreffend.

[1] FR. JENTSCH, Der deutsche Eichenschälwald und seine Zukunft. Berlin 1899; Untersuchung über die Verhältnisse des deutschen Eichenschälwaldes. Berlin 1906.

Ein sehr beachtenswertes Gerbemittel ist die aus Australien stammende Mallet- oder Malettorinde (Rinde von Eucalyptus occidentalis, s. Gerbextrakte, Bd. V, 666), die erst seit wenigen Jahren auf den Markt kommt und sich wegen ihrer guten Eigenschaften schnell in die Lederindustrie eingeführt hat. Es ist jedoch anzunehmen, daß die australischen Bestände an diesen Bäumen nicht sehr umfangreich sind und infolgedessen einem starken Bedarf an diesem Gerbemittel auf längere Zeit nicht genügen können.

Die Valonea ist von den gerbstoffreichen Gerbemitteln am längsten im Gebrauch. Über Vorkommen u.s.w. s. Gerbextrakte, Bd. V, 666. Die Valonea und ihre Schuppen, Trillo genannt, haben die Eigenschaft, ein helles, sehr zähes und festes Leder zu liefern, weswegen sie vorzugsweise zur Herstellung von Unterleder anteilig herangezogen werden.

Über Myrobalanen s. Bd. V, 666.

Der Dividivi (Libidibi) besteht aus den schotenartigen Früchten eines namentlich im Norden von Südamerika und in Zentralamerika wachsenden Baumes (Caesalpinia coriaria). Ein gereinigter, infolgedessen viel gerbstoffreicherer Dividivi kommt unter dem Namen Casumo in den Handel. Dieses Gerbemittel wird vorzugsweise zur Gerbung mancher Arten von Unterleder verwendet.

Die Knoppern sind durch Gallwespen (Cynips calicis Burgsd.) hervorgerufene krankhafte Wucherungen an den Früchten der Stieleiche, sog. „Gallen" (Galläpfel), in denen eine Anreicherung des Gerbstoffs stattgefunden hat. Die Bildung der Knoppern ist an das Vorhandensein der Knoppernwespen gebunden, die jedoch nur in südlichen Gegenden – besonders in den südlich der Donau gelegenen Ländern – vorkommen. Die Knoppern haben in Deutschland nur eine untergeordnete Bedeutung.

Das Quebrachoholz (Vorkommen s. Gerbextrakte, Bd. V, 666) wird meist als Blockholz verschifft, und dieses wird erst in Europa zerkleinert. Als Zerkleinerungsformen kommen der Lohschnitt und der Hirnschnitt in Betracht, von denen jener zum Versetzen in den Lohgruben, dieser zum Auslaugen zur Herstellung von Gerbebrühen und Gerbstoffauszügen verwendet wird. Das Quebrachoholz ist das an Säurebildnern ärmste Gerbemittel. Aus diesem Grunde muß es dort, wo eine stärkere Säurewirkung erwünscht ist, mit solchen Gerbemitteln zugleich angewendet werden, die reich an Säurebildnern sind, oder es muß die fehlende Säure durch käufliche Säure (Essigsäure, Milchsäure, Schwefelsäure) ersetzt werden. Das Quebrachoholz hat sich namentlich deswegen schnell in die Gerberei eingeführt, weil es

	Durchschnittlicher Wassergehalt	Durchschnittlicher Gerbstoffgehalt nach dem		Unterschied im Gerbstoffgehalt zwischen Filter- und Schüttelverfahren	Ungefähre Schwankungen im Gerbstoffgehalt nach dem		Durchschnittlicher Nichtgerbstoffgehalt nach dem		Durchschnittlicher Gehalt an zuckerartigen Stoffen			Auf 100 Tl. Gerbstoff nach dem Filterverfahren entfallen				Auf 100 Tl. Gerbstoff nach dem Schüttelverfahren entfallen			
		Filterverfahren	Schüttelverfahren		Filterverfahren	Schüttelverfahren	Filterverfahren	Schüttelverfahren	traubenzuckerartige	rohrzuckerartige	im ganzen	Nichtgerbstoffe	traubenzuckerartige Stoffe	rohrzuckerartige Stoffe	zuckerartige Stoffe im ganzen	Nichtgerbstoffe	traubenzuckerartige Stoffe	rohrzuckerartige Stoffe	zuckerartige Stoffe im ganzen
	Prozent											Teile							
Eichenrinde	13,0	10,0	9,0	1,0	6 – 17	5 – 16	5,5	6,5	2,6	0,0	2,6	55	26	0	26	72	29	0	29
Fichtenrinde	14,5	11,5	9,5	2,0	7 – 18	5 – 16	7,0	9,0	3,5	1,5	5,0	61	30	13	43	95	37	16	53
Mimosenrinde	14,5	33,0	31,5	1,5	22 – 48	20,5 – 46,5	9,0	10,5	1,5	2,5	4,0	27	5,0	7,5	12,5	33	5	8	13
Mangrovenrinde	14,5	36,0	34,5	1,5	30 – 50	28,5 – 48,5	9,0	10,5	0,5	0,3	0,8	25	1,5	1,0	2,5	30	1,5	1,0	2,5
Malletrinde	14,5	42,0	38,0	4,0	35 – 56	31 – 52	7,0	11,0	1,5	1,0	2,5	17	3	2	5	26	3	3	6
Valonea	14,5	29,0	27,0	2,0	16 – 38	14 – 36	12,0	14,0	3,0	0,0	3,0	41	10	0	10	52	11	0	11
Trillo	14,5	40,0	37,0	3,0	34 – 50	31 – 47	13,5	16,5	3,0	0,5	3,5	34	7,5	1	8,5	45	8	1	9
Myrobalanen	13,0	34,0	30,0	4,0	25 – 48	21 – 44	14,0	18,0	5,5	0,0	5,5	41	16	0	16	60	18	0	18
Myrobalanen, entkernt	13,0	50,0	45,0	5,0	40 – 58	35 – 53	17,5	22,5	8,0	0,0	8,0	35	16	0	16	50	18	0	18
Dividivi	13,5	41,5	36,5	5,0	25 – 50	20 – 45	19,5	24,5	8,5	1,5	10,0	47	20	3,5	23,5	67	23	4	27
Knoppern	16,5	30,0	27,5	2,5	24 – 40	21,5 – 37,5	7,5	10,0	0,6	–	–	25	2	–	–	37	2	–	–
Quebrachoholz	14,5	20,0	19,0	1,0	14 – 26	13 – 25	1,5	2,5	0,2	0,1	0,3	8	1,0	0,5	1,5	13	1,0	0,5	1,5
Sumach	12,0	25,0	23,0	2,0	20 – 33	18 – 31	16,0	18,0	4,0	0,5	4,5	64	16	2	18	78	17	2	19

den Vorteil hat, schnell zu gerben; es hat aber andererseits den Nachteil, daß sein Gerbstoff schwerlöslich ist, so daß es sich schwer auslaugen läßt, und daß die auf heißem Wege daraus hergestellten Brühen beim Abkühlen einen nicht unbeträchtlichen Teil des Gerbstoffs als Schlamm wieder abscheiden.

Außer den genannten Gerbemitteln werden, jedoch nicht in so umfangreicher Weise und namentlich in anderen Ländern, noch weitere Gerbemittel verwendet, die nur kurz erwähnt werden sollen. Es sind folgende: die Rinde von verschiedenen Weidenarten (z. B. von Salix viminalis und von Salix caprea), die vorzugsweise in Rußland benutzt wird, mit einem Gerbstoffgehalt von etwa 6–17%; die Birkenrinde (Rinde von Betula alba) mit einem Gerbstoffgehalt von etwa 6–14%, besonders in Schweden und Norwegen; die Garouille (Rinde des Wurzelstocks von Quercus coccifera), die namentlich in Nordafrika, Spanien und Südfrankreich verwendet wird, mit einem Gerbstoffgehalt von etwa 20–30%; die Scorzza rossa oder Pefkos (die Borke der Aleppokiefer, Pinus halepensis) mit einem Gerbstoffgehalt von etwa 15–25% in den Mittelmeerländern; die Hemlockrinde (s. Gerbextrakte, Bd. V, 666); die Lingue (Rinde von Persea Lingue), mit der in ihrem Ursprungsland Chile gegerbt wird, mit einem Gerbstoffgehalt von etwa 15–25%; Mangoblätter (Blätter von Laguncularia racemosa), mit denen in Südamerika gegerbt wird, mit einem Gerbstoffgehalt von 15–25%.

Von sonstigen Gerbemitteln, die nicht regelmäßig auf den Markt kommen, sind noch zu nennen: die Algarobilla (Schoten von Balsamocarpum brevifolium), die aus dem Norden von Südamerika kommt und dort zum Gerben verwendet wird, mit einem Gerbstoffgehalt von etwa 30–50%.

Die pflanzlichen Gerbemittel müssen vor ihrer Verwendung zerkleinert werden, damit der Gerbstoff leichter und vollständig ausgelaugt werden kann. Die Rinden werden meist auf Rindenschneidern, die in ähnlicher Weise wie Häckselschneider gebaut sind, vorzerkleinert und dann wie die anderen Gerbemittel auf Steinmühlen, Glockenmühlen, Excelsiormühlen oder Schleudermühlen weiter vermahlen; sie heißen dann Lohen. Zur Zerkleinerung des äußerst festen Quebrachoholzes verwendet man besonders kräftig gebaute Raspelmaschinen. Bei zerkleinertem Quebrachoholze unterscheidet man, je nachdem das Abraspeln in der Richtung der Längsachse des Stammes oder senkrecht zu dieser erfolgt, Lohschnitt und Hirnschnitt.

Um aus den Gerbemitteln Gerbebrühen jeder beliebigen Stärke auf einfache Weise sich herstellen zu können, werden aus ihnen fabrikmäßig Auszüge gewonnen (Bd. V, 666). Die wichtigsten sind: Eichenholz-, Kastanienholz- und Quebrachoauszüge, ferner sind zu nennen: Fichtenrinden-, Mimosenrinden-, Mangrovenrinden-, Valonea-, Myrobalanen- und Sumachauszüge, ferner Blockgambir, Würfelgambir und Catechu (Bd. **III**, 116).

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die mittleren Wassergehalte, die Durchschnitts- und Grenzwerte für die Gerbstoffgehalte nach dem Filter- und Schüttelverfahren für die wichtigsten Gerbstoffauszüge und den Block- und Würfelgambir.

	Mittlerer Wasser-gehalt	Gerbstoffgehalt nach dem			
		Filterverfahren		Schüttelverfahren	
		Mittel	Grenzen	Mittel	Grenzen
	Prozent				
Eichenholzauszug, 25° *Bé*	60,0	26,5	23–29	24,5	21–27
„ fest	15,0	62,0	52–70	58,0	48–66
Kastanienholzauszug, 25° *Bé*	60,0	30,0	25–33	28,5	23–31
„ 30° *Bé*	52,5	38,0	33–42	36,0	31–40
„ fest	20,0	66,0	60–72	63,0	57–69
Quebrachoauszug nicht behandelt, flüssig, 22° *Bé*	59,0	35,0	30–40	33,0	28–38
Quebrachoauszug nicht behandelt, fest	21,0	65,0	60–72	62,0	57–69
Quebrachoauszug, sulfitiert, fest	20,0	70,0	60–80	67,0	57–77
Blockgambir	40,0	39,0	35–45	27,0	23–33
Würfelgambir	16,0	55,0	48–58	40,0	33–43

Die Gerbstoffauszüge werden zuweilen durch Melasse, Bittersalz, oft auch durch Zusatz anderer, billigerer Gerbstoffauszüge verfälscht (s. Gerbextrakte, Bd. V, 666). Die häufigste Verfälschung besteht in dem Zusatz von Mangroven- und von Myrobalanenauszug zu Quebrachoauszug, ferner in dem Zusatz gereinigter Abfallaugen

der Sulfitzellstoffgewinnung (Sulfitabfallauge, Sulfitcelluloseextrakt, Zellstoffauszug). Diese Sulfitlaugen werden gegenwärtig nach verschiedenen Verfahren gereinigt (*D. R. P.* 132 224, 183 415, 194 872, 195 643, 203 648, 207 776, 211 348, 254 866, 280 330, 281 484) und für gerberische Zwecke empfohlen (s. auch Gerbstoffe, künstliche, Bd. V, 684). Als vollwertige Gerbstoffauszüge können sie wegen ihrer geringen gerbenden Wirkung nicht in Betracht kommen, wohl aber zum „Nachgerben" oder als sog. Löseextrakte, um den schwerlöslichen Gerbstoff von nicht behandelten Quebrachoauszügen in Lösung zu bringen. Ausführliche und planmäßig geordnete Beschreibung der Gerbstoffprüfung und des Nachweises von Verfälschungen in Gerbstoffauszügen haben PROCTER und STIASNY (PROCTER, Taschenbuch für Gerbereichemiker, S. 51–80, Dresden und Leipzig **1924**) und LAUFFMANN (Ledertechn. Rundschau **1914**, Nr. 5–8; *Collegium* **1914**, 211) veröffentlicht; ferner s. Gerbereichemisches Taschenbuch (Dresden und Leipzig 1929), S. 60, und GRASSER, Handbuch für gerbereichemische Laboratorien (Wien, 1929), S. 194 und 313.

An Stelle der pflanzlichen Gerbemittel versuchte man auch wohlfeilere Kunsterzeugnisse zu verwenden, die man aus Torf, Stein- und Braunkohle durch Behandlung mit Salpetersäure darstellte (JENNINGS, *Dinglers polytechn. Journ.* **150**, 319 [1858]; SKEY, ebenda **183**, 255 [1867]; REINSCH, *D. R. P.* 37022). Diese künstlichen Gerbstoffe haben sich in der Gerberei nicht einzuführen vermocht, weil die damit hergestellten Erzeugnisse bei weitem nicht den Anforderungen genügen, die man an ein gutes Leder stellt. Ganz anders verhalten sich die in den letzten beiden Jahrzehnten auf den Markt gebrachten synthetischen oder Kunstgerbstoffe, von denen der erste von E. STIASNY (*D. R. P.* 262 558 [1913]; *Collegium* **1913**, 142, unter der Bezeichnung Syntane hergestellt wurde. Man erhält sie durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenolsulfosäure unter bestimmten milden Bedingungen, wobei man am zweckmäßigsten vom Rohkresol ausgeht. Ausführliche Angaben s. unter Gerbstoffe, künstliche, Bd. V, 684.

Andere Gerbstoffe von ähnlichen Eigenschaften gewinnt man durch Behandeln von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd oder durch Sulfurieren der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Naphthalin (*BASF, D. R. P.* 292 531). Über Kunstgerbstoffe, die ohne Verwendung von Formaldehyd durch Erhitzen von Phenolsulfosäuren mit oder ohne Kondensationsmittel hergestellt werden, s. *BASF, D. R. P.* 260 379, 265 415, 266 124, 282 850, 300 567, 301 451, 349 727, 358 126, 382 217, 402 942). Nach diesen und einigen anderen von ihr erworbenen Patenten stellt die *I. G.* mehrere Kunstgerbstoffe her, die unter folgenden Namen auf den Markt gebracht werden: Neradol D, Neradol ND, Ordoval G, Ordoval 2 G und Gerbstoff F, die flüssig sind, ferner Neradol FB, Ordoval G trocken, Ordoval 2 G trocken und Gerbstoff FC, die fest sind, ferner Gerbstoff T und Gerbstoff N, die pastenförmig sind. Diese Kunstgerbstoffe sind mit seltenen Ausnahmen nur in Verbindung mit pflanzlichen Gerbemitteln und Gerbstoffauszügen zu verwenden, wobei sie die Gerbung beschleunigen. Einige der Kunstgerbstoffe bewirken eine sehr helle Farbe, so daß sie sich auch zum Aufhellen von Leder eignen. Durch Behandlung von Quebrachoauszügen mit einigen der Kunstgerbstoffe wird der schwerlösliche Gerbstoff in eine leichtlösliche Form übergeführt. Ein weiterer Kunstgerbstoff ist das Ewol, das jetzt ebenfalls von der *I. G.* hergestellt wird. In seiner äußeren Beschaffenheit ähnelt es den anderen Kunstgerbstoffen. Es können mit ihm allein oder in Verbindung mit pflanzlichen Gerbstoffen brauchbare Leder, besonders leichte, gegerbt werden (Kalb-, Schaf- und Ziegenleder). Die Chemischen Fabriken Worms a. Rh. haben unter der Bezeichnung Corinalworms einen Kunstgerbstoff in den Handel gebracht, der nach ihren eigenen Angaben als ein Aldehyd-Kondensationsprodukt sulfurierter Xylenole anzusehen ist, in dem die Sulfogruppen durch Aluminium bzw. Chrom gebunden sind.

Die Firma *Geigy* stellt unter den Bezeichnungen „Tanesco“ und „Chromesco“ Kunstgerbstoffe her, bei denen es sich um ähnliche Stoffe wie bei den übrigen Kunstgerbstoffen handelt und bei denen diese in Form ihres Chromsalzes oder eines anderen Salzes vorliegen.

2. Die Gerbstoffe der Mineralgerberei.

In der Weißgerberei, zu der auch die Glacé- und Kidgerberei gehört, dienen als Gerbemittel Alaun, Kochsalz, ferner Eidotter und Mehl, und in der Chromgerberei werden Chromalaun, Kochsalz, Kaliumbichromat, Natriumthiosulfat, Salzsäure oder Schwefelsäure und starke Lösungen von basischen Chromoxydsalzen in Form der sog. Chromgerbextrakte verwendet. Da im Kalialaun der eigentlich gerbende Bestandteil das Aluminiumsulfat ist, während das Kaliumsulfat unwirksam ist, ist es vorteilhaft, ihn durch das billigere Aluminiumsulfat zu ersetzen. Aluminiumacetat, Natron- und Ammoniakalaun haben sich ihres hohen Preises wegen bis jetzt keinen Eingang in die Weißgerberei verschafft. Zur Erzielung einer reinweißen Farbe beim weißgaren Leder müssen Alaun und Aluminiumsulfat möglichst eisenfrei sein. Das Kochsalz der Weißgerberei ist entweder rein oder vergällt. Für den letzteren Fall ist Alaun als Vergällungsmittel zu verwenden. Die Eidotter bilden gegenwärtig in Form der sog. „Faßeier“ eine wichtige Handelsware der Albuminfabriken (Bd. **IV**, 361). Sie werden durch Zusatz von Kochsalz oder Borsäure oder mit beiden haltbar gemacht und in Fässern verschickt. Auch Enteneier kommen jetzt in großen Mengen in den Handel, namentlich aus China und Japan. Man rechnet, daß 1 *l* Faßeier ungefähr 1 *kg* wiegt und etwa 60 Eidottern entspricht. Als Mehl wird in der Hauptsache feinstes Weizenmehl verwendet, bei dem dem Klebergehalt die hauptsächlichste Wirkung zugeschrieben wird. Während das Eidotter dem weißgaren Leder die Geschmeidigkeit und den Zug gibt, wird es durch das Mehl voll und satt. In der Chromgerberei dienen der Chromalaun nach seiner Überführung in das basische Salz und die Chromgerbextrakte, die für die Verwendung nur verdünnt zu werden brauchen, für das „Einbadverfahren“ und das Kaliumbichromat, an dessen Stelle auch das Natriumsalz treten kann, sowie das Natriumthiosulfat und die Mineralsäuren für das „Zweibadverfahren“. Die Chromgerbextrakte, die im flüssigen oder festen Zustande unter verschiedenen Bezeichnungen, wie Chromlauge, Chrombeize, Chromalin, Corin, Tannolin, Basichrom, Chromgerbesalz, Chromosal, Chromacyl u. dgl., angeboten werden, enthalten ebenfalls basische Chromoxydsalze (meist von Sulfaten, Chloriden oder von beiden oder von Salzen organischer Säuren), u. zw. meist von der Basizität des $^{4}/_{12}$- bis $^{6}/_{12}$-basischen Salzes.

3. Die Gerbstoffe der Sämischgerberei.

Als solche kommen namentlich die Dorschlebertrane in Betracht, während die übrigen Trane sich für diesen Zweck weniger gut eignen.

Neben den angeführten Stoffen werden in der Gerberei noch eine Reihe anderer als Gerbemittel verwendet, die jedoch von geringerer Bedeutung sind, wie z. B. Talg (für Fettgarleder), Pferdefett (für Crownleder), Rindsgehirn, Glycerin (für Transparentleder) u. s. w.

C. Hilfsstoffe.

Einer der wichtigsten Hilfsstoffe für die Gerberei ist das Wasser, dem man bei seiner Verwendung während der Vorarbeiten und bei der Gerbung selbst gewöhnlich einen großen Einfluß auf die Güte des fertigen Leders zuschreibt. Man nimmt im allgemeinen an, daß ein hartes Wasser sich besser für die Herstellung von Unterleder, ein weiches sich mehr für die Oberledergerberei eigne. In Wirklichkeit üben aber weniger die Härte als vielmehr die Wärmegrade des Wassers einen bestimmenden Einfluß auf die Güte des Leders aus. Für Gerbereizwecke soll möglichst reines, an organischen und unorganischen Verbindungen armes, also weiches Wasser

verwendet werden; bei der Herstellung von Leder, von dem man eine gewisse Starrheit und Festigkeit (Sohlleder) verlangt, soll das Wasser während der verschiedenen Jahreszeiten möglichst gleichmäßige, niedrige Wärmegrade haben, während zur Herstellung weicherer Ledersorten (Oberleder) ein Wasser von etwas höheren Wärmegraden erforderlich ist. Es ist dies ganz besonders während der Vorarbeiten (sog. „Wasserarbeit") und der ersten Abschnitte der Gerbung zu berücksichtigen. Dem p_H-Wert des Wassers wird jetzt ein Einfluß auf die Beschaffenheit des Leders zugeschrieben. Ein an organischen Stoffen reiches Wasser, das in der Regel auch reich an Fäulniserregern ist, wirkt nachteilig auf die Beschaffenheit des Leders ein, namentlich, wenn es während der Vorarbeiten verwendet wird. Die Benutzung eines Wassers von hoher, besonders vorübergehender Härte hat eine ungünstige Ausnutzung des Gerbstoffs der pflanzlichen Gerbemittel zur Folge, weil sich die Bicarbonate der Erdalkalien mit dem Gerbstoff umsetzen und die beim heißen Auslaugen ausgefällten Carbonate der Erdalkalien Gerbstoff mechanisch niederreißen.

Zur Haarlockerung der Häute (Äschern) dient gelöschter Kalk, der möglichst wenig Magnesia und Silicate enthalten soll. Zur Verstärkung der Wirkung setzt man diesem rotes Schwefelarsen (Realgar, vom Gerber „Gift" genannt) oder Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat (im Handel unter den Namen Grelasulfon [*D. R. P.* 436 149, 436 150 von F. ULLMANN] *I. G.*, oder Natriumhesthasulfid der CHEM. FABRIK BILLWÄRDER, Billwärder bei Hamburg) oder Calciumsulfhydrat zu. Letzteres wird als starke wässerige Lösung unter Bezeichnungen, wie Calcin, Casudrat u. dgl., auf den Markt gebracht. RÖHM (*Collegium* **1913**, 374) empfiehlt zum Haarlockern und zur gleichzeitigen Schmutzlockerung alkalische Tryptaselösung und bezeichnet diese als „Ara-Äscher" (*D. R. P.* 268 873; s. auch Pankreatin unter Organpräparate und S. 23).

Im *D. R. P.* 432 686 empfehlen M. BERGMANN, E. und ALICE IMMENDÖRFER den Zusatz von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen zu den löslichen Sulfiden; im *D. R. P.* 434 569 werden lösliche Silicate und alkalische Enthaarungsmittel vorgeschlagen. Im *D. R. P.* 434 570 verwenden BERGMANN und seine Mitarbeiter Sulfide von anorganischen oder organischen Stickstoffbasen. Die *I. G.* benutzt in ihrem *D. R. P.* 432 282 einen Zusatz von 1,5% Ammonsalzen zum Kalkäscher, und V. RÖHM verwendet zum Enthaaren erst Lösungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen unter Zusatz von Säuren und darauf NH_3 (*D. R. P.* 416 407) ev. unter Zusatz von anderen Alkalien (*D. R. P.* 446 883).

Zum Entfernen des Kalkes aus den geäscherten Häuten, als Entkalkungsmittel, verwendet man entweder Säuren (Salz-, Schwefel-, Essig-, Milch-, Butter-, Ameisensäure) oder vergorene Aufgüsse von Kleie oder Mehl (Kleienbeizen), die als Folge von Gärungserscheinungen Essigsäure oder Milchsäure enthalten, oder Kotbeizen. Diese letzteren sind wässerige Aufgüsse von vergorenem Hühner-, Tauben- oder Hundekot. Als Ersatz für die unsauberen und auch gesundheitswidrigen Kotbeizen sind mehrere Mittel vorgeschlagen worden, die mit gutem Erfolge in der Gerberei angewendet werden. Die Untersuchungen von WOOD und von POPP und BECKER führten zur Herstellung einer künstlichen Beize (Erodin), die aus einer Reinzüchtung des Bacillus erodiens und einem geeigneten Nährboden besteht (*Collegium* **1905**, 136; *E. P.* 12 549 [1898]). Am meisten hat sich eine andre künstliche Beize (Oropon) von DR. RÖHM & HAAS, Darmstadt, eingeführt (*D. R. P.* 200 519, 203 889, 217 934, 281 717). Diese besteht in der Hauptsache aus einem Bauchspeicheldrüsenauszug, dessen Wirkung im wesentlichen auf seinem Trypsingehalt beruht, aus Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat und Kochsalz und kommt in Form eines gelben Pulvers in den Handel. Ferner wird das Purgatol von DR. EBERLE & CO., Stuttgart, dessen Hauptbestandteile Zuckermelasse und Ammoniumlactat sind, verwendet. Die Kunstbeize „Esco" scheint neben einem hohen Gehalt an Ammoniumchlorid pflanzliche Enzyme lipatischen Charakters zu enthalten. Von sonstigen Kunstbeizen sind noch Naipin und Polyzim zu nennen.

Manche Lederarten werden, um ihnen einen gewissen Grad von Weichheit und Geschmeidigkeit zu geben, gefettet. Hierzu verwendet man vorzugsweise Talg, Tran

und Degras (Bd. III, 551), zum Fetten der feineren Chromleder vorzugsweise kältebeständige Klauen- und Knochenöle in Verbindung mit Türkischrotöl und anderen wasserlöslichen (sulfurierten) Ölen und Mineralölen. Tran und Degras sowie Kunstdegras (Kunstmoëllon) werden häufig verfälscht, erstere mit billigen pflanzlichen Ölen, Harzölen oder Mineralölen, letzterer mit Wollfett, Vaseline und Talg. Manche Trane, namentlich die Helltrane, haben die Neigung, unter besonderen Bedingungen, besonders während der heißen Jahreszeit, als Folge von Oxydationsvorgängen als harzige Massen an die Oberfläche des Leders zu treten. Dieser Übelstand läßt sich durch mehrstündiges Erhitzen der Trane auf 150—170° vor der Verwendung vermeiden. Werden zum Fetten von Chromleder feste Fette oder solche Öle verwendet, die noch feste Fette gelöst enthalten, so neigen die festen Anteile dazu, als weißer Ausschlag aus dem Leder herauszutreten, aus welchem Grunde hierfür nur kältebeständige Öle verwendet und benutzt werden sollen.

Außer den genannten Stoffen findet in der Gerberei noch eine große Anzahl anderer Hilfsstoffe Verwendung, besonders bei der Zurichtung des Leders. Von diesen sind die wichtigsten: Blauholz und Eisenschwärze (zum Schwärzen des Leders), Leinöl und Kienruß (zum Wichsen), die zum Färben erforderlichen Farbstoffe, wie Farbhölzer und Teerfarbstoffe, ferner Carragheenmoos, Gummitragant, Birkenteeröl (Juchtenöl), Zapon- oder Celluloidlacke u. s. w.

Es lassen sich in der Gerberei dreierlei Arbeiten unterscheiden. Davon dient die erste, die sich wiederum aus mehreren Einzelarbeiten zusammensetzt, der Vorbereitung der Häute und Felle für die Gerbung, und diese umfaßt die Arbeiten von der Einarbeitung der rohen Häute und Felle bis zur Fertigstellung der Blöße. Man faßt diese unter der Bezeichnung Vorarbeiten zusammen. An diese schließt sich das eigentliche Gerben an, dem die dritte Arbeit, das Zurichten, folgt, durch das die Leder in eine ihrer Verwendung angepaßte Form gebracht werden.

Die ***Vorarbeiten***. Die Häute und Felle müssen mit Ausnahme der für Pelzwerk bestimmten Felle von den Haaren sowie von Oberhaut und Unterhaut befreit werden. Da die hierzu erforderlichen Arbeiten bei den einzelnen Zweigen der Gerberei fast die gleichen sind, können sie für alle gemeinschaftlich behandelt werden.

1. Wässern und Weichen.

Vor dem Gerben müssen die den Häuten und Fellen anhaftenden Stoffe, die nicht zur Lederbildung geeignet sind, entfernt werden. Hierzu gehören Hörner und Knochen (soweit diese nicht schon vor dem Salzen oder Trocknen beseitigt worden sind), Klauen, Hufe, Fleisch, Haare bzw. Wolle, Oberhaut, Unterhaut, Maul, Ohren, Geschlechtsteile, Schweif und jede Art von Unreinigkeiten, wie Mist, Blut u. s. w. Ferner muß den gesalzenen Häuten das Salz wieder entzogen werden, und die getrockneten Häute müssen durch Aufnahme von Wasser die Weichheit der rohen Häute wiedererlangen. Die Grünhäute werden zur Beseitigung von Blut u. s. w. mehrere Stunden mit reinem Wasser behandelt (Wässern), u. zw. in besonderen Weichbottichen (Weichkufen), in die beständig Wasser zu- und abfließt oder in denen das Wasser mindestens einmal vollständig erneuert wird. Gesalzene Häute erfordern eine längere Einwirkung des Wassers, etwa 2—3 Tage, bzw. einen mehrmaligen Wasserwechsel. Je nachdem die Häute in die Weichgefäße eingeworfen oder eingehängt werden, unterscheidet man Aufschlagweichen und Hängeweichen.

Getrocknete Häute erhalten den ursprünglichen Grad der Weichheit durch längeres Weichen. Dieses wird bei sehr stark ausgetrockneten Häuten meist durch Strecken mit dem Streckeisen auf dem Gerberbaum (Abb. 316) oder durch 10—20′ langes Walken in einem Walkfaß (Abb. 317) oder in einer Kurbelwalke oder einer anderen Vorrichtung befördert. Die Häute kommen hierauf ins Wasser zurück, bis sie vollständig erweicht sind. Die Weichdauer beträgt bei getrockneten Häuten

6–8 Tage, zuweilen noch mehr. Werden ungenügend erweichte Häute weiter verarbeitet, so liefern sie ein hartes, blechiges Leder. Als chemische Mittel zum Beschleunigen des Weichens (Anschärfungsmittel, angeschärfte Weiche) werden Lösungen von Schwefelnatrium oder Ätznatron (1–5‰) angewendet, welche den bei der Weiche stattfindenden Quellungsvorgang befördern.

Nach vollständigem Wässern oder Weichen kommen die Häute mit der Fleischseite nach oben auf den Baum und werden mit der stumpfen Schneide des Schabeisens wiederholt von oben nach unten gestrichen, um die im Innern der Haut befindlichen Unreinigkeiten herauszupressen und anhängende Fleisch- und Fetteile zu entfernen. Diese Arbeit wird häufig auch mit Schab- und Streckmaschinen ausgeführt.

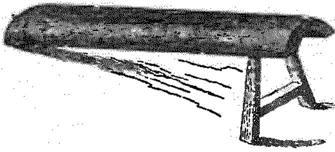


Abb. 316. Gerberbaum.

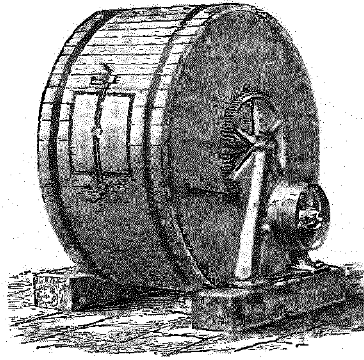


Abb. 317. Walkfaß.

2. Haarlockerung und Enthaaren.

Jede Haarlockerung beruht auf einer Zerstörung der Schleimschicht, wodurch die Verbindung zwischen Oberhaut und Unterhaut gelöst wird, so daß sich alsdann die Oberhaut samt den Haaren mit einem Werkzeug leicht entfernen läßt. Die Haarlockerung kann auf mehrfache Art erreicht werden: *a*) durch Schwitzen, *b*) durch Äschern, *c*) durch Anschwöden.

a) Das Schwitzen. Nach diesem Verfahren werden in einigen Ländern nur die zu schwerem Sohlleder bestimmten Häute, in England auch Lamm- und Schaffelle, behandelt. Es beruht darauf, daß bei einer sorgfältig eingeleiteten und nicht zu weitgehenden Fäulnis durch das hierbei gebildete Ammoniak und durch die Lebenstätigkeit von Bakterien die Schleimschicht zerstört wird (*Dinglers polytechn. Journ.* **300**, 139 [1896]; ***301**, 90). Gegenwärtig wird das Schwitzen fast immer in Schwitzkammern ausgeführt. Diese Kammern sind mit starken Mauern versehene, kellerartige Räume, die gut abgeschlossen und vor Luftzutritt tunlichst geschützt werden. Man unterscheidet hierbei die Trockenschwitze, die Kaltwasserschwitze und die Dampfschwitze. Bei jedem dieser Schwitzverfahren werden die Kammern nach dem Einhängen der Häute verschlossen. Bei der Trockenschwitze tritt infolge beginnender Fäulnis Selbsterwärmung der Kammern ein, und je nach der Jahreszeit sind die Häute nach 4–6 Tagen „haarlässig". Bei ungenügender Beobachtung können die Häute durch zu weitgehende Fäulnis leicht Schaden erleiden, was bei der Kaltwasserschwitze vermieden wird. Bei dieser setzt man von Anfang an die Wärmegrade der Kammern durch Berieselung ihrer Wandungen mit kaltem Wasser herab, so daß sie nur 10–15^0 betragen. Dieses Verfahren erfordert bis zur Haarlockerung etwas mehr Zeit, etwa 8–12 Tage. Das Gegenteil hiervon ist die Dampf- oder Dunstschwitze, bei der die Kammern von Anfang an durch vorsichtiges Einleiten von Wasserdampf auf 20–25^0 erwärmt werden, so daß die Haarlockerung viel schneller von statten geht. Meist genügen hierzu 2–4 Tage. Es muß jedoch eine sehr sorgfältige Aufsicht stattfinden, damit die eingeleitete Fäulnis nicht auf die Lederhaut übergeht und an dieser Faulstellen hervorruft. Nachdem die Haare durch das Schwitzen genügend gelockert sind, kommen die Häute auf den Baum und werden mit dem Haar- oder Päleisen, einem mit zwei

Handgriffen versehenen gekrümmten stumpfen Messer, von der Oberhaut mit den in ihr sitzenden Haaren befreit (Pälen oder Peelen).

b) Das Äschern. Beim Äschern soll außer der Haarlockerung auch noch eine Schwellung und vor allen Dingen eine Auflockerung des Hautgewebes, ferner eine teilweise Verseifung des Hautfettes erreicht werden. Je stärker und länger die Wirkung beim Äschern ist, umso stärker ist die Auflockerung des Hautgewebes, und umso weicher, milder und zügiger fällt das Leder aus. Das Äschern muß sich deswegen nach der Art und den Eigenschaften des herzustellenden Leders richten. Frisch hergestellte Kalkmilch bildet den reinen Kalkäscher. Nur der gelöste Kalk ist wirksam; die ungelösten Teile wirken nur insofern, als sie dafür sorgen, daß die Äscherbrühe stets gesättigt ist, was übrigens durch zeitweises Aufrühren des Äschers unterstützt werden muß. Sind in einem solchen Äscher, wie es in der Regel geschieht, mehrere Posten Häute behandelt worden, so reichert er sich mit gelösten Hautbestandteilen und Fäulniserregern an, und man nennt ihn dann einen „alten Äscher". Zum Beschleunigen und Verstärken der Äscherwirkung setzt man der Kalkbrühe zuweilen Alkalien oder solche Alkalisalze zu, die sich mit dem Kalk unter Bildung von Alkali umsetzen (z. B. Pottasche oder Soda), jetzt meistens Schwefelverbindungen, namentlich Schwefelnatrium, Calciumsulfhydrat und rotes Schwefelarsen (Realgar). Äscher mit derartigen Zusätzen nennt man angeschärfte Äscher. Nach v. SCHROEDER und SCHMITZ-DUMONT (*Dinglers polytechn. Journ.* **301**, 90 [1896]) wird die haarlockernde Wirkung des Äschers durch die alkalische Reaktion des Kalkes und des in alten Äschern vorkommenden Ammoniaks hervorgerufen, aber nicht durch die im Äscher befindlichen Bakterien.

Bei Zusatz von Schwefelnatrium findet eine Umsetzung mit dem Kalk zu Calciumsulfhydrat und Natriumhydroxyd statt. Bei einem Zusatz von Schwefelarsen bilden sich durch Umsetzung Calciumsulfhydrat, arsenigsaurer Kalk, Arsen und wahrscheinlich eine nur geringe Menge von sulfarsenigsaurem Kalk, von denen außer dem im Überschuß vorhandenen Kalk nur dem Calciumsulfhydrat eine haarlockernde Wirkung zuzuschreiben ist, während die übrigen Verbindungen wirkungslos sind.

Nach STIASNY (*Gerber* **32**, 200 [1906]) hängt die Wirkung der frischen Äscher in erster Linie von der Hydroxylionenkonzentration ab, wird aber auch von der Natur des Metallions beeinflußt. Äquivalente Lösungen von KOH, $NaOH$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $(NH_4)OH$ zeigen in dieser Reihenfolge zunehmende Wirkung in bezug auf Haarlockerung und abnehmende Wirkung in bezug auf Schwellung und Prallmachen. Als Schwellung bezeichnet man die Gewichtszunahme durch Wasseraufnahme, während man unter Prallmachen das Herbeiführen eines prallen elastischen Zustandes der Haut versteht. Die chemische Wirkung besteht in einer Hydrolyse der Mucine in der Schleimschicht, durch deren Zerstörung das mechanische Entfernen der Oberhaut mit den Haaren ermöglicht wird. Es ist anzustreben, die Wirkung des Äschers möglichst auf die Schleimschicht zu beschränken und andere wertvolle Hautteile unberührt zu lassen. Dieses Ziel wird unter Abkürzung der Äscherdauer besser durch angeschärfte Äscher als durch sehr alte Äscher erreicht, bei denen infolge gleichzeitiger bakteriologischer Vorgänge auch die Lederhaut sehr in Mitleidenschaft gezogen werden kann, weil ihre Wirkung nicht so leicht in den erforderlichen Grenzen gehalten werden kann. Beträchtliche Verluste wertvoller Hautsubstanz und damit auch eine Verminderung des Ledergewichts sind die häufigen Folgen der Verwendung zu alter Äscher. Als wesentlicher Unterschied zwischen frischen und alten Kalkäschern ist noch die prallmachende Wirkung der ersteren und die weichmachende Wirkung der letzteren zu erwähnen.

Angeschärfte Äscher verdanken ihre schnellere Wirkung entweder einer erhöhten Hydroxylionenkonzentration (Anschärfen mit Soda oder Pottasche) oder der vereinigten Wirkung von Hydroxyl- und Hydrosulfidionen [Anschärfen mit Na_2S, $Ca(SH)_2$, As_2S_3]. Für die Sulfidäscher ist das Mengenverhältnis von Hydroxyl- und Hydrosulfidionen wesentlich. Sind diese Ionen in äquivalenten Mengen vorhanden, so ist die Wirkung am größten. Ein Überschuß von Hydroxylionen beeinflußt die Wirkung nur wenig, während ein Überschuß von Hydrosulfidionen diese wesentlich herabsetzt. Hydrosulfidionen allein rufen überhaupt keine Haarlockerung und auch keine Schwellung und kein Prallmachen hervor, weswegen man im Äscher immer einen Überschuß von Hydroxylionen anwenden muß. Ein solcher ist stets vorhanden, wenn man zu einem Kalkäscher Schwefelnatrium oder Calciumsulfhydrat setzt. Wenn man aber ausschließlich mit Schwefelnatrium arbeitet, wie es auch zuweilen geschieht, so wird dieses in wässeriger Lösung größtenteils hydrolytisch in $NaOH$ und $NaSH$ gespalten, so daß also dann das günstigste Verhältnis zwischen Hydroxyl- und Hydrosulfidionen vorhanden ist, das nur bei Verwendung eines Wassers von hoher vorübergehender Härte gestört werden würde. In diesem Falle kann man sich durch Zugabe von etwas Kalkbrühe helfen, wodurch die vorübergehende Härte beseitigt wird.

Es ist noch hervorzuheben, daß bei allen mit Schwefelverbindungen angeschärften Äschern die Haare und Wolle stark angegriffen werden. Bei derartigen

Lösungen geht, wenn sie in genügender Stärke angewendet werden, aus den Haaren eine sulzige Masse hervor, die durch Walken der Häute im Walkfaß mit Wasser leicht entfernt werden kann.

Ein neues Äscherverfahren, der sog. Araäscher, rührt von RÖHM her (*D. R. P.* 268 873). Bei diesem kommen die Häute zunächst in einen sog. Schwelläscher, der durch Auflösen von 3—8 *kg* Arapali (Ätznatron) in Wasser erhalten wird. Diesem schließt sich der eigentliche Araäscher an, in dem die Haarlockerung durch Enzyme der Bauchspeicheldrüse erreicht wird (das hierfür erforderliche enzymhaltige Präparat heißt Arazym). Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen darin, daß die Haare sehr geschont werden, daß das Leimleder von besserer Beschaffenheit ist und daß die Abwässer harmloser sind als beim Kalkäscher.

Ausführung des Äscherns (Kälkens). Das Äschern erfolgt in hölzernen oder gemauerten und auszementierten, in den Erdboden eingelassenen, geräumigen Gefäßen, die mit Kalkmilch gefüllt sind. Nach v. SCHROEDER genügen hierbei auf 1 m^3 Wasser 6 *kg* Kalk, und diese Äscherflüssigkeit ist ausreichend für 200—350 *kg* Haut; also kommt 1—3% Kalk vom Hautgewicht zur Verwendung. In den Betrieben werden meist viel größere Kalkmengen verwendet, gewöhnlich 3—6% vom Hautgewicht. Zum Anschärfen benutzt man 0,1—0,5%, zuweilen noch mehr Schwefelnatrium (kryst.) vom Hautgewicht. Es ist nicht zweckmäßig, die Schwefelnatriummenge, wie es die Gerber meist zu tun pflegen, in Prozenten vom Kalkgewicht anzugeben, weil ein Überschuß von Kalk ungelöst vorliegt, während das Schwefelnatrium vollständig gelöst ist. Es soll deswegen die maßgebende Stärke dieser Lösung nur auf die Wasser- bzw. Hautmenge, nicht aber auf die Gesamtmenge des Kalkes bezogen werden.

Am meisten üblich ist das Dreiäscherverfahren. Bei diesem kommen die Häute zuerst in einen schon 2mal gebrauchten Äscher, in dem sie unter täglichem Aufschlagen (d. h. Herausziehen, Aufstapeln, Umrühren des Äschers und Wiedereinwerfen der Häute) etwa 2—3 Tage verbleiben, worauf sie in einen nur einmal gebrauchten Äscher und nach weiteren 2—3 Tagen in einen frischen Äscher gelangen. Der 3mal gebrauchte Äscher wird entleert und frisch angestellt. Weniger empfehlenswert ist das Einäscherverfahren, bei dem man den Äscher nach jedem Posten mit frischem Kalk zubessert und nach 3—4 Posten erneuert. In manchen Betrieben wird mit 2 oder mit 5 und noch mehr Äschern gearbeitet. Der am längsten benutzte Äscher wird gewöhnlich als fauler Äscher bezeichnet. Jetzt werden die Häute meist nicht in den Äscher eingeworfen (Aufschlagäscher), sondern eingehängt (Hängeäscher). Die Dauer des Äscherns richtet sich nach der Art der Häute und Felle und ganz besonders nach der Art des herzustellenden Leders. Wird im wesentlichen nur Haarlockerung angestrebt, so wählt man die Äscherdauer möglichst kurz, wie dies bei Unterleder der Fall ist. Will man dagegen gleichzeitig auch eine Lockerung des Hautgefüges erreichen, um auf diese Weise ein weiches oder sogar zügiges Leder zu erzielen, so wird die Äscherdauer erhöht. Je nach der Lederart schwankt die Äscherdauer von etwa 3 bis 10 Tagen; nur ausnahmsweise ist sie noch länger. In den Fällen, wo man die Haarlockerung möglichst beschleunigen will, wird zum Anschärfen vorzugsweise Schwefelnatrium und in den Fällen, wo gleichzeitig eine starke Erweichung des Hautmaterials erwünscht ist, wie dies namentlich für die für Oberleder bestimmten Trockenhäute gilt, Schwefelarsen und Calciumsulfhydrat angewendet. Je niedriger die Wärmegrade des Äschers sind, umso langsamer ist seine Wirkung. Am zweckmäßigsten sind möglichst gleichbleibende Wärmegrade von etwa 15—20°.

Zum Beschleunigen der Äscherwirkung kann die Äscherflüssigkeit mit den Häuten bewegt werden. Dies erfolgt entweder in der Weise, daß man in die Äscherbrühe ein Schaufelrad eintauchen läßt, das beim Drehen die Brühe mit den Häuten in Bewegung setzt, oder in der Weise, daß das Äschergefäß in der Nähe des Bodens

mit einem Lattenboden versehen ist, unter dem ein Flügelrad sich um eine senkrechte Achse dreht (*D. R. P.* 76920, 81305; Rühräscher, Drehkälke). Diese Bewegung darf zur Vermeidung einer zu starken Einwirkung nur zeitweilig vorgenommen werden, etwa 1—2^h am Tag. Ferner hat sich dieses Verfahren nur für solche Lederarbeiten bewährt, bei denen man beim Äschern eine starke Auflockerung verlangt. Jetzt wird vielfach der Faßäscher angewendet, bei dem die zu enthaarenden Häute mit der mit Schwefelnatrium angeschärften Kalkbrühe in einem sich langsam drehenden Walkfasse (1 Umdrehung in der Minute) behandelt werden. Nach genügender Einwirkung löst sich die Oberhaut mit den Haaren, die schließlich abgescheuert werden. Die Haare werden hierbei stark angegriffen und gehen verloren.

c) Das Anschwöden. Soll die Haarlockerung möglichst beschleunigt oder sollen die Haare bzw. die Wolle, die unter dem Einfluß des Kalkes, noch mehr unter den Anschärfemitteln leiden, geschont werden, so wendet man das Verfahren des Anschwödens an. Es wird hierbei in der Weise verfahren, daß mit einem Besen der Kalk, der außerdem noch einen der verschärfenden Zusätze erhalten kann, in Breiform (Schwödebrei) auf die Häute aufgetragen wird, u. zw., wenn es sich um möglichste Beschleunigung handelt und das Haar nicht geschont zu werden braucht, auf die Haarseite, andernfalls auf die Fleischseite. Im ersten Falle werden die Häute in Haufen übereinandergeschichtet und bleiben in diesem Zustande mehrere Stunden oder Tage, je nach der Art und Menge des zugesetzten Anschärfemittels, liegen. Im zweiten Falle wird jede Haut oder jedes Fell einzeln mit der Fleischseite nach innen auf die Hälfte zusammengelegt oder so in Kissen zusammengefaltet, daß die Haare oder die Wolle von dem Schwödebrei nicht getroffen werden. In diesem Zustande bleiben sie mehrere Tage liegen, bis die von der Fleischseite durch die Lederhaut bis zur Schleimschicht durchgedrungene alkalische Lösung genügende Haarlockerung bewirkt hat. In den Fällen, wo die Haare nur einen geringen Wert haben, verfährt man zuweilen in der Weise, daß auf die Haarseite eine starke Schwefelnatriumlösung, etwa 10%ig, aufgebürstet wird. Nach wenigen Minuten können die Haare, die sich inzwischen zu einer sulzigen Masse aufgelöst haben, durch Waschen im Walkfaß bei zu- und abfließendem Wasser entfernt werden.

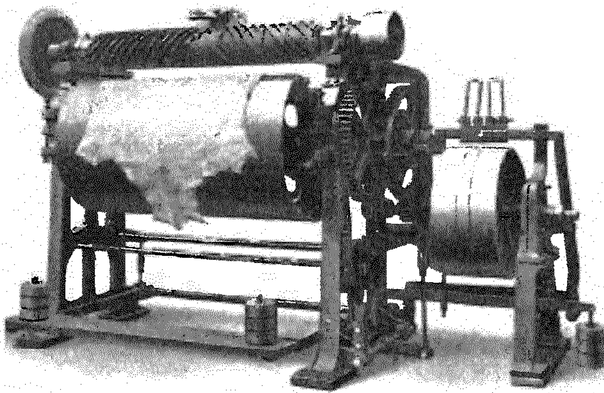


Abb. 318. Trommel-Enthaar- und Entfleisch-Maschine von Moenus A.-G., Frankfurt a. M.

Ist nach einem dieser Verfahren genügende Haarlockerung erreicht worden, so werden die Häute zur Beseitigung von Äscherbrühe, Schwödebrei u. s. w. zunächst in nicht zu kaltem Wasser gespült und alsdann die Haare oder Wolle samt der Oberhaut auf dem Baum mit dem Haareisen oder mit Enthaarmaschinen entfernt (Haaren). Bei der Trommel-Enthaarmaschine liegt die Haut auf einer trommelartigen Unterlage auf, die an einer drehbaren Walze vorübergeführt wird, an der halbscharfe, schneideartige Werkzeuge angebracht sind (Abb. 318).

Die beim Haaren gewonnenen Haare bzw. Wolle werden zum Entfernen von Kalk u. s. w. in reinem Wasser wiederholt gewaschen und gespült, wozu man auch besondere Haarwaschmaschinen hat, zur möglichsten Beseitigung des Wassers

auf Schleudermaschinen ausgeschleudert und dann getrocknet. Das Trocknen erfolgt meist in hierfür gebauten Haartrockenvorrichtungen. Die Wolle wird in bekannter Weise verwendet; aus den Haaren wird meist Filz hergestellt.

In den Fällen, wo dem Äscher oder dem Schwödebrei beträchtliche Mengen von Schwefelnatrium zugesetzt wurden oder die Häute mit einer starken Schwefelnatriumlösung angeschwödet wurden und wo infolgedessen die Haare mit der Oberhaut in eine sulzige Masse übergeführt worden sind, und bei der Faßäscherung kann das Enthaaren im Walkfaß bei zu- und abfließendem Wasser vorgenommen werden, wobei das Haar verlorengeht.

3. Scheren (Entfleischen).

Nach dem Enthaaren werden die Häute in weiches Wasser gebracht. Bei hartem Wasser muß die vorübergehende Härte zuvor durch Zugabe von etwas Äscherbrühe herabgemindert werden, um zu vermeiden, daß der in der Haut befindliche Kalk sich mit den Bicarbonaten der Erdalkalien des Wassers zu unlöslichen Monocarbonaten umsetzt. Eine solche Umsetzung würde Kalkflecken (Schattenflecken) erzeugen, die in Form rauher, matter Flecken am fertigen Leder sichtbar werden und namentlich bei den feineren Ledersorten störend wirken. Man legt hierauf die Häute mit der Fleischseite nach oben auf den Baum und entfernt mit dem scharfen Scherdegen (Schereisen) das Unterhautzellgewebe und mit diesem die anhängenden Fleisch- und Fetteile, gleichzeitig auch alle die Teile, die nicht zur Lederbildung geeignet sind, z. B. das Maul, die Ohren, den Schwanz, zu lange Klauen und Geschlechtsteile. Bei schwächeren Häuten und Fellen, namentlich bei solchen für Oberleder und Feinleder, werden nur der Kopf und die stärkeren Teile geschoren; im übrigen werden sie, ebenso wie die zarten Felle, auf dem Baum mit einem stumpfen Werkzeug (Schabeisen, Putzeisen) geschabt. Diese Arbeiten werden jetzt meist mit Entfleisch- oder Schabemaschinen (vgl. Abb. 318) ausgeführt.

Die bei dem Scheren abfallenden Hautteile bilden das Leimleder, das als Rohstoff für die Leim- und Gelatinebereitung (s. Bd. V, 577) dient. Das Leimleder wird, um es vor Zerstörung durch Fäulnis zu schützen, mit Kalkmilch versetzt und gelangt in diesem Zustande in die Leimsiedereien.

4. Reinmacharbeiten.

Nach dem Scheren müssen die Häute, die von jetzt ab bis zum Beginn der Gerbung als Blößen bezeichnet werden, von den feinen Grundhaaren, die beim Enthaaren stehen geblieben sind, und die Häute, bei denen die Haarlockerung mit Kalk vorgenommen worden ist, von dem noch in der Haut zurückgebliebenen Kalk, wenigstens von dem in den äußeren Schichten befindlichen, befreit werden. Für Oberleder und Feinleder muß auch der pralle und geschwellte Zustand der geäscherten Haut beseitigt werden. Alle diese Arbeiten faßt man unter der Bezeichnung „Reinmacharbeiten" zusammen.

Die geschwitzten Häute werden zunächst gewässert und zur Beseitigung der Grundhaare auf dem Baum mit dem Putzeisen (Streicheisen) geputzt oder gestrichen und gelangen dann zum Gerben. Die geäscherten Häute werden zur Erzielung eines glatten Narbens auf dem Baum mit dem Glättstein oder mit Glättmaschinen geglättet. Die gekälkten Häute enthalten trotz des Auswässerns noch Kalk, der teilweise frei, teilweise an Kohlensäure und an Fettsäuren gebunden ist. Durch wiederholtes Wässern und darauffolgendes Streichen der Häute auf dem Baum kann für viele Fälle, z. B. Unterleder, eine hinreichende Entkalkung erreicht werden. Es ist nur erforderlich, daß das verwendete Wasser keine hohe vorübergehende Härte hat und daß die noch kalkhaltigen Blößen nicht unnötig mit der Luft in Berührung bleiben, da sich sonst durch Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft auf der Hautoberfläche kohlensaurer Kalk bildet, der nur schwierig wieder zu entfernen ist.

Zur Entkalkung werden die Blößen mit Säuren oder sauer reagierenden Salzen, die den Kalk bzw. die schwerlöslichen oder unlöslichen Kalkverbindungen in leichtlösliche überführen, oder mit Stoffen, die durch Gärung Säuren bilden, oder mit anderen Stoffen behandelt, die die Blößen aus dem prallen und geschwollenen Zustande in einen schlaffen und verfallenen Zustand überführen; in diesem lassen sich die im Inneren befindlichen Kalkverbindungen und sonstigen Unreinigkeiten durch mechanisches Bearbeiten, wie z. B. durch Ausstreichen auf dem Baum oder mit Maschinen entfernen.

Zu der ersten Gruppe gehören die sog. Sauerbrühen (d. s. alte gebrauchte pflanzliche Gerbebrühen, in denen aus zuckerartigen Stoffen und anderen löslichen Stoffen sich Essigsäure und Milchsäure gebildet haben und außer diesen Stoffen auch noch Gerbstoff enthalten ist), bei deren Verwendung mit der Entkalkung zugleich eine Angerbung erreicht wird bzw. mit der Angerbung gleichzeitig die Entkalkung verbunden wird, ferner verdünnte organische (Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure) und anorganische Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure). Bei Schwefelsäure wirkt die Schwerlöslichkeit des gebildeten Gipses hindernd, weswegen von ihrer Verwendung abzuraten ist oder, wenn sie als Entkalkungsmittel herangezogen wird, mit einem großen Wasserüberschuß gearbeitet werden muß. Jede Entkalkung mit Säuren muß insofern mit Vorsicht erfolgen, als ein Überschuß von ihnen schwellend auf die Haut wirkt, was für Oberleder und Feinledersorten nachteilig ist. Schwache Säuren erfordern weniger Aufsicht als starke, weshalb die Verwendung der organischen Säuren vorzuziehen ist. Beim Entkalken mit Säuren soll man von Zeit zu Zeit die Säurelösung, die höchstens mit 1‰ angewendet werden soll, auf den Gehalt an freien Säuren und einen frischen Hautschnitt auf noch vorhandenen Kalk mit Phenolphthaleinlösung prüfen, um das Entkalken abzubrechen, wenn es genügend weit vorgeschritten ist. Zum Beispiel für Unterleder darf Phenolphthalein das Innere der Haut noch röten, so daß es also genügt, wenn die äußeren Teile entkalkt sind. Für Ledersorten, von denen man einen höheren Grad von Weichheit verlangt, ist dagegen vollständiges Entkalken erforderlich.

Zu der zweiten Gruppe gehören in Gärung übergegangene Aufgüsse von stärkemehlhaltigen Stoffen, wie Weizenkleie, Gerstenschrot und Haferstroh, die man als Beizen (Kleien- oder Schrotbeizen) bezeichnet. Zu ihrer Anstellung übergießt man Weizenkleie oder einen der anderen Stoffe mit heißem Wasser und läßt diesen Aufguß, am besten unter Zusatz von etwas alter Beize, in Gärung übergehen. Hierbei wird die Stärke zunächst durch ebenfalls in der Kleie vorhandene diastatische Fermente in gärungsfähige Zuckerarten verwandelt, die dann durch Gärungserreger in Milchsäure und Essigsäure gespalten werden. Gleichzeitig bilden sich beträchtliche Mengen von Wasserstoff und Kohlendioxyd, die eine Lockerung des Hautgewebes bewirken. Die Gefahr dieser Beizen besteht namentlich darin, daß durch Überwuchern schädlicher, vor allen Dingen gelatineverflüssigender Bakterien Hautsubstanz gelöst wird und hierdurch die Felle beschädigt, unter Umständen sogar zerstört werden.

Zu der dritten Gruppe gehören die Aufgüsse von Hunde-, Hühner- oder Taubenkot (Hunde-, Hühner-, Taubenkotbeize). Auf Grund der Forschungen von Wood, Becker, Popp und Röhm ist die Wirkung der Hundekotbeize eine mehrfache. Es muß angenommen werden, daß einerseits die durch die Lebenstätigkeit der Bakterien gebildeten Stoffe das Verfallenmachen bewirken und daß andererseits eiweißverdauende und fettspaltende Enzyme, wie namentlich Pankreatin (Trypsin) und Steapsin, die Haut gewissermaßen aufschließen, so daß der Kalk und die sonstigen, in der Blöße befindlichen Unreinigkeiten alsdann durch Anwendung mechanischer Mittel entfernt werden können.

Anstatt einer der oben genannten Beizen wird jetzt gewöhnlich eine der künstlichen Beizen (Oropon, Erodin, Purgatol, Esco od. dgl.) verwendet, die bereits weiter oben (S. 623) erwähnt worden sind.

Nach dem Beizen werden die Blößen auf dem Baum mit dem Streicheisen oder mit der Maschine ausgestrichen, wobei der gelöste Kalk und die in der Haut befindlichen Unreinigkeiten als dunkle schleimige Masse abfließen; dann folgt gründliches Spülen.

In vielen Betrieben werden starke Rindhäute als Blößen, wenn sie für die daraus herzustellende Ledersorte zu stark oder wenn sie ungleichmäßig stark sind mit Spaltmaschinen der Fläche nach in 2 Teile geteilt – gespalten –, von denen der obere Teil Narbenteil oder Narbenspalt, der untere, weniger wertvolle Teil Fleischteil, Fleischspalt oder kurz Spalt genannt wird. Jeder der beiden Teile wird für sich gegerbt. Vielfach wird das Spalten der Häute jedoch nicht im Blößenzustande (Spalten aus dem Kalk), sondern während oder nach dem Gerben (Spalten aus dem Loh) vorgenommen. Der abfallende Fleischspalt erstreckt sich gewöhnlich nur auf den Kern der Haut, der eben wegen seiner größeren Dicke eines derartigen Ausgleichs bedarf. Würde in diesem Falle das Spalten nicht ausgeführt, so würde sich beim Zurichten der gegerbten Leder zur Erzielung einer gleichmäßigen Stärke ein Ausarbeiten der Fleischseite durch Falzen, Blanchieren oder ähnliche Arbeiten notwendig machen, wobei ziemlich wertlose Abfälle (Falzspäne, Blanchierspäne) erhalten werden. Erfolgt jedoch dieser Ausgleich durch Spalten, so wird als Abfall der Spalt erhalten, der für sich zugerichtet wird und für viele Zwecke noch eine geeignete Verwendung finden kann, z. B. als Oberleder für leichteres Schuhwerk, an das keine großen Anforderungen gestellt werden, als Futterleder für Schuhwerk, für Stoßkappen u. dgl. Aus ganz dünnen Spaltstücken wird meist Kunstleder hergestellt. Spalt ist immer von geringerer Güte und von geringerer Haltbarkeit als Narbenleder (Volleder). Zum Spalten verwendet man entweder die Bandmesser-Spaltmaschine (Abb. 319) mit beweglichem Messer oder die Union-Spaltmaschine mit feststehendem Messer.

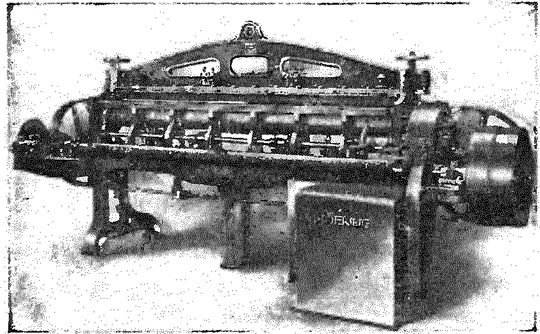


Abb. 319. Bandmesser-Spaltmaschine von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

Bei der ersten läuft ein breites scharfes Messer als endloses Band (Bandmesser) um zwei sich drehende Scheiben und teilt die Haut, die zwischen zwei in entgegengesetzter Richtung bewegten Gliederwalzen dem Messer zugeführt wird, in 2 Teile von einstellbarer Dicke. Der Narbenspalt, der oberhalb des Messers austritt, wird von den Arbeitern erfaßt und gezogen, während der Fleischspalt unter dem Messer zu Boden fällt. Bei der Union-Spaltmaschine wird die Haut mit einer Aufwickelwalze gegen das Messer gezogen, wodurch sie stärker als bei der anderen Spaltmaschine in Anspruch genommen wird.

Zur Überwachung des Einkaufs und des Betriebs ist es wichtig, das Gewicht der Blößen in dem Zustande, in dem sie zum Gerben fertig sind (Weißgewicht, Blößengewicht), zu ermitteln. Es wird hierdurch bei Verarbeitung von grüngesalzenen Häuten, die nach dem vom Käufer nicht mehr festzustellenden Gewicht der ungesalzenen rohen Haut (sog. Grüngewicht) gehandelt werden, eine Nachprüfung ermöglicht, indem bei richtiger Angabe des Grüngewichts aus einem bestimmten Grüngewicht auch ein bestimmtes Weißgewicht erhalten werden muß. Die Zahl, die angibt, wieviel Teile Blöße aus 100 Tl. Grünhaut erhalten werden, bezeichnet man als Blößenausbeute oder Blößenrendement. Die Bestimmung dieser Zahl gibt außerdem Aufschluß darüber, wie der Gerber hinsichtlich der Schlachtung bedient worden ist. Man versteht unter Schlachtung die Beschaffenheit der Rohhaut in bezug auf das Vorhandensein von Teilen, die nicht zur Lederbildung geeignet sind, wie Klauen, Kot, Schmutz u. dgl.; man spricht deswegen von schlechter und guter Schlachtung, je nachdem mehr oder weniger von diesen Bestandteilen an der Haut vorhanden ist. Als Mittel- und Grenzwerte für die verschiedenen Rohhautsorten kann man nach den Ermittlungen v. SCHROEDERs die in der folgenden Zusammenstellung aufgeführten Zahlen annehmen, wobei als Voraussetzung gilt, daß die Bestimmung des Weißgewichts erfolgt ist nachdem die Blößen $^1/_2$ Tag im Wasser gelegen und dann zum Abtropfen 2h über dem Bock, gehangen haben.

		Blößenausbeute: Mittel	Grenzen
Grüne Rindhäute (ohne Horn und Schweif) und gesalzene Rindhäute, bei denen das Grüngewicht zugrunde gelegt ist:			
Geschwitzte Blößen	geringe Schlachtung	76%	66–86%
	gute Schlachtung	81%	
Geäscherte Blößen	geringe Schlachtung	86%	75–97%
	gute Schlachtung	92%	
Gesalzene Wildhäute (in Packen), sog. grüngesalzene Häute (ohne Horn und Schweif):			
Geschwitzte Blößen		98%	85–115%
Geäscherte Blößen		110%	96–130%
Trockene Rindhäute, starke Wildhäute (auch Seronen):			
Geschwitzte Blößen	geringe Schlachtung	175%	170–210%
	gute Schlachtung	190%	
Geäscherte Blößen	geringe Schlachtung	200%	190–235%
	gute Schlachtung	215%	
Für trockengesalzene Wildhäute können die Mittel der Zahlen aus gesalzenen Wildhäuten und trockenen Rindhäuten genommen werden. Bei den folgenden Rohhautsorten handelt es sich stets um geäscherte Blößen:			
Arsenikkipse		220%	195–235%
Kleine trockene Wildhäute		200%	180–220%
Belegte Kipse		160%	140–180%
Trockene Kalbfelle	ohne Entfernung der Köpfe	195%	180–210%
	mit Entfernung der Köpfe	165%	150–180%
Roßhäute	grün	70%	60–80%
	trocken	195%	180–210%

Das geringere Blößenergebnis bei geschwitzten Blößen hängt nicht mit Hautsubstanzverlusten beim Schwitzen zusammen, sondern ist darin begründet, daß sie, wie bei der Besprechung der chemischen Zusammensetzung der Haut bereits gezeigt wurde, einen geringeren Wassergehalt als die geäscherten Blößen haben.

Das Gerben und Zurichten. Teils durch die Beschaffenheit des Rohmaterials, teils durch die Art des gewünschten Leders wird die Wahl des Gerbeverfahrens bestimmt. Die zu seiner Durchführung erforderlichen Arbeiten richten sich ganz nach der Zugehörigkeit des Gerbstoffs zu einer der in der Einleitung erwähnten 4 Hauptgruppen, so daß diese Vierteilung den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt wird.

A. Rot- und Lohgerberei.

Wird tierische Haut nur mit Lösungen von reinem pflanzlichen Gerbstoff gegerbt, so erhält man ein Leder, das mehr der Pappe ähnelt und ohne jeden „Griff“ ist; der Gerber bezeichnet es als leer und blechig. Die in den Gerbebrühen vorhandenen organischen Säuren (Essig- und Milchsäure) bewirken, daß die gegerbte Haut die gewünschte Beschaffenheit und die Eigenschaften annimmt, die man von einem guten Leder verlangt. Es kommt daher den Säuregehalten der Gerbebrühen eine wesentliche Bedeutung beim Gerben zu. Ein hoher Säuregehalt wirkt auf die Haut, besonders in den ersten Abschnitten der Gerbung, aufquellend („schwellend“) und hat zur Folge, daß das Leder fest, starr und hart wird. Man wird deswegen dort, wo es auf die Erzielung eines Leders mit diesen Eigenschaften ankommt, wie beim Sohlleder, besonders beim geschwitzten, anfangs stark saure Brühen (sog. Sauerbrühen, Schwellbrühen, Schwellfarben) anwenden, während man bei den anderen Lederarten im Säuregehalt umsomehr heruntergehen muß, je weicher das Leder werden soll. Das geringe Schwellen der Häute, wie es auch bei solchen für Oberleder erforderlich ist, bezeichnet man als „Aufgehen“. Die Blöße ist namentlich im Anfang der Gerbung am empfindlichsten gegenüber der Einwirkung von Säuren.

Entsprechend den verschiedenen Säuregehalten der Brühen unterscheidet man saure und süße Gerbung. Unter der süßen ist jedoch nicht eine solche unter vollständigem Ausschluß von Säuren, sondern eine Gerbung unter Verwendung gerbstoffreicher Brühen von mittlerem Säuregehalt zu verstehen, also eine Gerbung,

bei der im Verhältnis zum Gerbstoff die Säuremenge geringer ist. Die neueren Gerbeverfahren, die die Gerbung in wesentlich kürzerer Zeit unter Zuhilfenahme von gerbstoffreichen, aber an Säurebildnern armen Gerbmitteln durchführen, gehören zur süßen Gerbung. Sind bei der sauren Gerbung die Säuregehalte der Brühen zu hoch oder werden die Blößen der Einwirkung von sauren Brühen zu lange ausgesetzt, so leidet die Beschaffenheit des Leders. Die Blößen kommen in solchen Fällen in den Zustand der Überschwellung. Am fertigen Leder macht sich dies durch einen spröden Narben bemerkbar, der beim geringsten Umbiegen leicht platzt. Sehr stark überschwelltes Leder reißt wie Zunder. Überschwelltes Oberleder hat nicht die von dieser Lederart verlangte Weichheit, Geschmeidigkeit und Milde.

Bei der Lohgerberei kann man 2 Hauptverfahren unterscheiden: das Versetzen in Lohgruben (Grubengerbung) und das Einhängen oder Bewegen in Gerbebrühen, die durch Auslaugen von Gerbemitteln oder Auflösen von Gerbstoffauszügen erhalten worden sind (Brühengerbung, Schnell- oder Extraktgerberei). Bei jenem, dem ursprünglichen Verfahren werden die Blößen, nachdem sie zuvor in Sauerbrühen (säurereichen, gerbstoffarmen Brühen) genügend geschwellt (bei Häuten, die für schweres Sohlleder bestimmt sind) oder in schwachen, nicht so säurereichen Gerbebrühen aufgegangen und schwach angegerbt sind (bei allen anderen, nicht für schweres Sohlleder bestimmten Häuten), mit dem zerkleinerten Gerbemittel schichtweise und abwechselnd in Gruben eingelegt (das „Versetzen"), mit Wasser oder Sauerbrühe übergossen (das „Abtränken") und so mehrere Monate stehen gelassen („erster Satz"). Nachdem nach dieser Zeit der Gerbstoff des verwendeten Gerbmittels zum größten Teil ausgenutzt ist, werden die Häute herausgenommen und nochmals mit frischem Gerbemittel versetzt („zweiter Satz"). Man wiederholt dies so oft („dritter Satz" u. s. w.), bis die Leder durchgegerbt („gar") sind. Meist genügen hierzu 3 Sätze. Vollständige Durchgerbung wird auf diese Weise bei schweren Häuten erst nach $1^1/_2$—2 Jahren erreicht. Der allererste Teil der Gerbung, die Angerbung, vollzieht sich also auch bei der Grubengerbung in Brühen, und erst hieran schließt sich die eigentliche Gerbung in Versetzgruben. Bei der Schnellgerberei werden die Blößen in Gerbebrühen eingehängt und nach und nach in immer stärkere Brühen gebracht, bis die Leder vollständig gar sind. Man muß hierbei dafür sorgen, daß der Gerbstoffgehalt der Brühen, der infolge der Gerbstoffaufnahme durch die Häute beständig abnimmt, nicht nur auf der ursprünglichen Höhe gehalten, sondern mit Fortschreiten der Gerbung regelmäßig gesteigert wird. Vollständige Durchgerbung kann bei diesem Verfahren in wenigen Monaten oder sogar Wochen, bei sehr schwachen Häuten und Fellen in einigen Tagen oder bei gleichzeitiger Anwendung mechanischer Mittel (Bewegen der Häute, Einwalken der Gerbebrühen) sogar in wenigen Stunden erreicht werden. Das Einwalken der Brühen in die Häute, das in großen Walkfässern vorgenommen wird (Faßgerbung), wird gegenwärtig in großem Umfange durchgeführt. Die in Gruben versetzten Leder („grubengare") übertreffen die „brühengaren" Leder an Widerstandsfähigkeit und Haltbarkeit; doch lassen sich diese für solche Zwecke, wo nicht die allerhöchsten Anforderungen gestellt werden, recht gut verwenden. Zur Erzielung eines guten haltbaren Leders wie zur wesentlichen Verkürzung der Gerbedauer wird jetzt meist die alte Grubengerbung mit der Brühengerbung derart vereinigt, daß man die Häute erst in Brühen gut angerbt und alsdann in den Gruben zu Ende gerbt, wobei man zum Abtränken der Gruben nicht Wasser oder schwache Gerbebrühen, sondern gerbstoffreiche Brühen verwendet (kombinierte Gerbung).

Die Gewichtsmenge des Gerbstoffs, die die Blöße im Höchstbetrage aufzunehmen vermag, ist begrenzt und für die Gerbstoffe der verschiedenen Gerbemittel verschieden. Nach den Feststellungen PAESSLERS werden die höchsten Durchgerbungen und die höchsten Gewichtsergebnisse an Leder bei folgenden Gerbemitteln

erzielt: Quebrachoholz, nicht behandelter Quebrachoauszug, Mimosenrinde, Eichenholzauszug, Kastanienholzauszug, Eichenrinde, Fichtenrinde, Mangrovenrinde, Valonea, u. zw. stehen sie hinsichtlich der Höhe des Ledergewichts in der angeführten Reihenfolge, alsdann kommen Knoppern, Dividivi, Myrobalanen, Sumach und sulfitierte Quebrachoauszüge; ferner hat sich bei diesen Untersuchungen ergeben, daß bei Gegenwart von Säuren mehr Gerbstoff aufgenommen wird als bei Abwesenheit (oder bei Gegenwart sehr geringer Mengen), was sich übrigens mit den im Betrieb gemachten Erfahrungen deckt. Die im Betrieb aufgenommenen Gerbstoffmengen sind übrigens meist noch weit entfernt von den überhaupt aufnehmbaren Mengen; genügende Durchgerbung ist also schon weit unter diesem Höchstbetrage vorhanden. Selbst bei satten Durchgerbungen ist sie gewöhnlich nicht höher, meist sogar niedriger als die Menge der eigentlichen Hautsubstanz; nur in wenigen Ausnahmefällen wird dieser Grenzwert überschritten und nähert sich dann den Höchstwerten. Der Gerber ist zur Erzielung eines möglichst hohen Ledergewichts bestrebt, dem Höchstbetrage nahe zu kommen. Um dies zu erreichen, ist es erforderlich, daß die Blößen zunächst in gerbstoffarme und erst nach und nach in immer gerbstoffreichere Brühen gebracht werden. In dem Maße, wie die Gerbung fortschreitet, muß der Gerbstoffgehalt der Brühen steigen. Es dürfen, namentlich bei Gegenwart von Säure, im Anfang keine zu gerbstoffreichen Brühen verwendet werden, und es dürfen ferner keine starken und plötzlichen Steigerungen im Gerbstoffgehalt stattfinden, weil sonst der äußere Teil der Haut stark angegerbt wird und alsdann die Gerbstofflösungen nicht mehr in den inneren, noch ungegerbten Teil der Haut eindringen können. Der innere Teil bleibt in diesem Fall roh oder wenigstens ungenügend gegerbt. Der Gerber bezeichnet diesen Zustand als „tot gegerbt" oder „zugegerbt" und nennt solches Leder „spissig". Die gesetzmäßige Steigerung im Gerbstoffgehalt der Brühen ist die Grundregel der Lohgerberei. Bei den ursprünglichen Gerbeverfahren, namentlich bei der unter alleiniger Verwendung von Eichen- oder Fichtenlohe stattfindenden Grubengerbung, hat man diesem Gesetz nicht genügend Rechnung getragen, allerdings weniger auf Kosten der guten Beschaffenheit des Leders, als vielmehr auf Kosten der Zeit. Man beginnt bei diesen Gerbeverfahren zwar auch mit schwachen Brühen und steigert sie im Gerbstoffgehalt. Man geht aber in dieser Steigerung nicht weit genug, sucht also die Gerbung mit verhältnismäßig schwachen Brühen durchzuführen. Aus diesen schwachen Brühen nehmen die Häute den Gerbstoff nur sehr langsam auf. Damit hängt es zusammen, daß die ursprünglichen Gerbeverfahren der Lohgerberei eine sehr lange Gerbedauer erfordern. Man kann bei Einhaltung der erwähnten Grundregel, also bei Benutzung stärkerer Brühen, auch in den Sätzen, Leder in wesentlich kürzerer Zeit herstellen, ohne daß seine Beschaffenheit schlecht zu sein braucht.

Als Hauptsorten von lohgarem Leder sind zu unterscheiden: 1. Sohlleder (geschwitzt); 2. Halbsohlleder (Vacheleder), Brandsohlleder; 3. Maschinenriemenleder; 4. Geschirr-, Zeug-, Blankleder; 5. Wagenverdeckleder, Vachetten; 6. Oberleder (Fahlleder, schwarzes Rind-, Kalb-, Roßleder); 7. Lackleder; 8. Saffian-, Korduan-, Marokkoleder; 9. besondere Lederarten (wie Juchten u. s. w.). Diese verschiedenen Ledersorten unterscheiden sich voneinander durch die Art der Häute, das Gerbemittel, die Leitung der Gerbung und vor allen Dingen durch die Arbeiten, durch die das Leder nach beendigter Gerbung in eine seiner Verwendung entsprechende Beschaffenheit übergeführt wird. Diese Arbeiten bezeichnet man als die „Zurichtung" des Leders.

1. Sohlleder (geschwitzt). Diese Ledersorte dient zur Herstellung der äußeren Sohle von kräftigem Schuhwerk. Man verwendet hierzu die Häute von Ochsen und starken Kühen und erzeugt hierbei je nach der Herkunft der Häute Zahmsohlleder und Wildsohlleder. Da Sohlleder von besonders guter Beschaffenheit in den Rheinlanden hergestellt wird, bezeichnet man dieses meist als „rheinisches Sohlleder" und das dabei angewendete Verfahren als „rheinisches Verfahren".

Die geschwitzten und fertig vorbereiteten Blößen werden durch Einwirkung von säurereichen Lohbrühen (Sauerbrühen, Schwellbrühen, Schwellfarben), die durch kaltes Auslaugen der gebrauchten Lohe vom dritten Satz erhalten werden, in den geschwellten Zustand übergeführt. Hierzu kommen die Blößen zunächst in eine schwache Sauerbrühe, in der sie 1—2 Tage verbleiben, dann in immer stärkere Sauerbrühen und schließlich in die unverdünnte Sauerbrühe, in der sie den richtigen Grad der Schwellung erreichen, was je nach dem Säuregehalt der Brühen und nach der Beschaffenheit der Blößen im ganzen 6—10 Tage dauert. Die aufeinanderfolgenden, in der Stärke zunehmenden Sauerbrühen nennt man den „Schwellfarbengang" und die schwächste Brühe „Stinkfarbe". An den Schwellfarbengang schließt sich eine „Stichfarbe", auch „Steckfarbe" genannt, an. Man bringt hierbei zur Erhöhung des Gerbstoffgehalts auch noch Lohe (Eichen- oder Fichtenlohe) in das betreffende, mit Sauerbrühe gefüllte Gefäß. Ist hierdurch nach einigen Tagen eine schwache Angerbung erreicht, so kommen die Häute in die Versetzgruben, d. s. große, in den Erdboden eingelassene Holzgefäße oder mit Zement verputzte, gemauerte Behälter. Beim Versetzen streut man auf den Boden der Grube Eichenlohe; dann wird auf dieser eine Haut flach ausgebreitet, auf die unter Beobachtung gewisser Regeln (z. B. erhalten die stärkeren Hautteile eine dickere Schicht Lohe) Eichenlohe aufgestreut wird. Auf diese Lohschicht kommt wieder eine Haut, und in dieser Weise wird fortgefahren, bis die Grube gefüllt ist. Zuletzt gibt man eine dicke Schicht Lohe, bedeckt die Oberfläche mit Brettern und beschwert diese mit Steinen. Hierauf läßt man unmittelbar auf die Oberfläche des Grubeninhalts oder durch ein in einer Ecke der Grube befindliches Rohr, das bis fast auf den Boden reicht (Pfaffen), Wasser oder Sauerbrühe laufen, bis die oberste Lohschicht von Brühe durchtränkt ist (Abtränken des Satzes). In dieser Grube bleiben die Häute 4—8 Monate stehen (erster Satz); dann werden sie gezogen und kommen in eine andere Versetzgrube, in der sie gleicherweise wie vorher versetzt werden (zweiter Satz). Sie erhalten je nach ihrer Dicke 3—5 Sätze, meist genügen 3. Diese Sätze, die gewöhnlich von kürzerer Dauer als der erste sind, bleiben 3—6 Monate stehen. Zum Abtränken des zweiten Satzes verwendet man die Brühe vom ersten Satz und zum Abtränken des dritten Satzes die Brühe vom zweiten Satz. Wenn die Häute aus dem letzten Satz gezogen werden, müssen sie vollständig „gar" sein, d. h. die dicksten Stellen müssen beim Anschneiden gleichmäßig durchgegerbt sein und dürfen in der Mitte keinen lichten, noch ungegerbten Streifen zeigen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Leder sind von sehr guter Beschaffenheit; ihre Herstellung beansprucht jedoch eine sehr lange Gerbedauer. In manchen Gegenden wird an Stelle der Eichenlohe ausschließlich Fichtenlohe verwendet (Fichtensohlleder).

Zur Abkürzung der Gerbedauer und zur gleichzeitigen Verbilligung des Verfahrens (Ersatz der teuren Eichenlohe durch billigere Gerbemittel) versetzt man in vielen Gerbereien nicht unmittelbar nach der Stichfarbe, sondern gibt erst noch 1 oder 2 „Versenke". Hierbei wird eine Versetzgrube zur Hälfte mit Sauerbrühe, die meist noch mit frischen Brühen (durch Auslaugen von Eichen- oder Fichtenlohe) oder mit käuflichen Gerbstoffauszügen verstärkt worden ist, gefüllt; man legt zunächst einen Holzrahmen auf die Oberfläche der Brühe, wirft alsdann eine Haut flach auf diesen, streut etwas Eichen- oder Fichtenlohe darauf, breitet darauf wieder eine Haut aus und fährt so fort, bis die Grube gefüllt ist; zuletzt wird noch eine dicke Schicht Lohe aufgegeben. In einem derartigen Versenk bleiben die Häute 1—3 Wochen. Sie kommen dann in ein weiteres Versenk, bei dem die Brühe stärker als bei dem vorhergehenden sein muß, oder unmittelbar in den ersten Satz, an den sich dann die übrigen Sätze anschließen. Die Abtränkebrühen erhält man durch Verstärken der Sauerbrühen mit käuflichen Gerbstoffauszügen oder mit starken Brühen, die durch Auslaugen von frischen Gerbemitteln hergestellt worden sind. Als billigere und gerbstoffreichere Gerbemittel zum Versetzen bzw. zum Auslaugen oder zum

Verstärken kommen in Betracht: Fichtenlohe, Mimosenrinde, Valonea, Knoppern, Dividivi, Eichenholz- und Kastanienholzauszug. Als Regel hat hierbei zu gelten, daß der Gerbstoffgehalt der Abtränkebrühen und der durchschnittliche Gerbstoffgehalt der in den einzelnen Sätzen benutzten Gerbemittelgemische von Satz zu Satz steigt und daß die Gerbemittel, die dem Leder eine unerwünschte Farbe oder sonstige ungünstige Eigenschaften erteilen, möglichst in den ersten Sätzen verwendet werden, damit diese Nachteile durch die in den letzten Sätzen zur Anwendung gelangenden Gerbemittel wieder verdeckt werden. Man wird demgemäß dort, wo es auf die Erzielung eines möglichst guten Sohlleders ankommt, Fichtenrinde und Dividivi mehr in den ersten Sätzen und Eichenrinde, Mimosenrinde, ganz besonders aber Valonea in den letzten Sätzen vorwalten lassen. Die Sätze bleiben bei diesem Verfahren meist nur je 3–4 Monate stehen, so daß auf diese Weise ein Sohlleder von guter Beschaffenheit in 9–12 Monaten hergestellt werden kann.

Die Ausnutzung der Gerbemittel ist sowohl bei dem alten wie bei dem abgeänderten Verfahren sehr ungenügend, wenn die Lohe aus den Sätzen (Versetzzeug, Streumittel) nur kalt zur Gewinnung von Sauerbrühe ausgelaugt wird. Zur besseren Ausnutzung des Gerbstoffs muß dem kalten Auslaugen ein solches mit heißem Wasser folgen. Die so erhaltenen Brühen können nach dem Erkalten zum Kaltauslaugen von anderm Versetzzeug verwendet werden.

Das aus den Sätzen kommende und nachher noch möglichst ausgenutzte Versetzzeug sowie auch die Gerbemittel, die zur Gewinnung von starken Brühen für den Farbengang und zum Abtränken der Sätze in besonderen Auslaugevorrichtungen ausgelaugt worden sind, werden zur möglichsten Entfernung des Wassers in Lohtrockenpressen ausgepreßt und entweder für sich oder im Gemisch mit Kohle unter dem Dampfkessel verbrannt. Manchen Betrieben stehen so große Mengen an ausgelaugten Gerbemitteln zur Verfügung, daß sie damit ihren gesamten Bedarf an Heizmitteln für die Dampfkesselfeuerung decken und nicht noch andre benötigen.

In Deutschland ist die Herstellung des geschwitzten Sohlleders in den letzten Jahren sehr zurückgegangen. Der größte Teil wird nur noch für Heereszwecke erzeugt.

Die reine Brühengerbung wird für schweres Sohlleder in Deutschland weniger, wohl aber in England und Amerika angewendet. Bei uns kommt mehr eine Verbindung der Brühengerbung mit der Grubengerbung in Betracht, u. zw. ein Verfahren, das namentlich in Norddeutschland, besonders in der Hamburger Gegend, gehandhabt und darnach als norddeutsches Verfahren bezeichnet wird; die darnach hergestellten Leder nennt man norddeutsche oder Hamburger Sohlleder. Hierbei werden die Häute, übrigens meist Wildhäute, nicht geschwitzt, sondern mit Kalk und Schwefelnatrium enthaart. Zum Schwellen nimmt man Mineralsäure, gewöhnlich Schwefelsäure, zu Hilfe, da die Gerbebrühen bei diesem Verfahren wegen der Verwendung solcher Gerbemittel, die arm an Säurebildnern sind, nicht die zu einer genügenden Schwellung erforderlichen Säuremengen enthalten. Man bringt die reingemachten Blößen zunächst in schwache Gerbebrühen, denen nach und nach steigende Mengen Schwefelsäure zugesetzt werden, oder gibt ihnen nach einer kurzen Angerbung zur Schwellung ein schwaches Schwefelsäurebad (etwa 0,1–0,2%ig) und hängt sie nach genügender Schwellung 6–10 Tage in einen Farbengang ein, dessen einzelne Brühen (Farben) im Gerbstoffgehalt regelmäßig zunehmen. Hierauf erhalten die Häute noch 4–5 Versenke in der früher beschriebenen Art, wobei auch der Gerbstoffgehalt der Versenkbrühen von Versenk zu Versenk zunimmt und ziemlich weit hinaufgeht (bis auf 5–6° *Bé.*). Die Brühen des Farbengangs werden durch Auslaugen des gebrauchten Versenkzeugs und die Versenkbrühen durch Auslaugen von frischen Gerbemitteln erhalten. Als Gerbemittel kommen bei diesem Verfahren namentlich in Betracht: Quebrachoholz, Mimosenrinde, Valonea, Dividivi und Myrobalanen. Die Gerbedauer beträgt je nach der Stärke der Häute 3–5 Monate.

Nach beendeter Gerbung werden die nach einem der genannten Verfahren gegerbten Leder durch Klopfen und Abkehren von der anhaftenden Lohe befreit

und an der freien Luft, in luftigen Räumen oder in besonderen heizbaren Trockenräumen getrocknet. Zuweilen wird das Sohlleder ohne weiteres in diesem Zustande, also ohne irgend eine sonstige Behandlung, in den Handel gebracht. In den meisten Fällen erfährt es jedoch noch eine leichte Zurichtung, um ihm eine möglichst große Dichte und Festigkeit zu geben. Es erfolgt dies durch Walzen oder Hämmern mit Karrenwalzen oder Lederhämmern, die durch Maschinenantrieb bewegt werden (Abb. 320 und 321).

Zum Sattgerben von 100 *kg* geschwitzter Blöße zu Sohlleder sind etwa 350 *kg* einer Eichenlohe von mittlerem Gerbstoffgehalte und zur Herstellung von 100 *kg* fertigem Sohlleder etwa 500–600 *kg* einer solchen Eichenlohe erforderlich. Bei Verwendung gerbstoffreicherer Gerbemittel werden von diesen natürlich geringere Mengen, entsprechend dem höheren Gerbstoffgehalte, gebraucht. Die Ausbeute an Sohlleder aus 100 *kg* Rohhaut schwankt stark und richtet sich nach der Beschaffenheit der

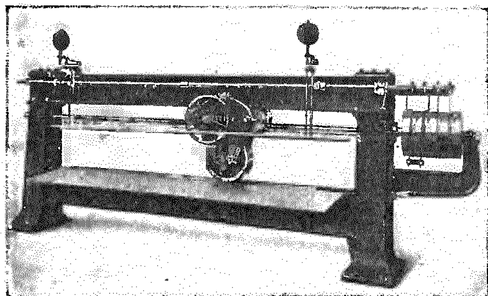


Abb. 320. Karrenwalze.

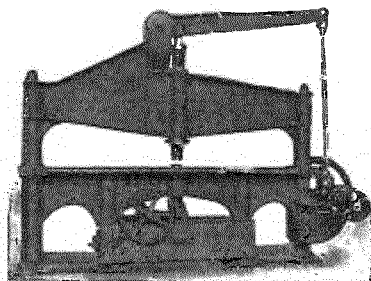


Abb. 321. Lederhammer.

Rohhäute, nach den verwendeten Gerbemitteln und vor allen Dingen nach dem Gerbeverfahren. Man kann annehmen, daß im Mittel aus 100 *kg* Rohhaut (grün, ohne Horn und Schweif) beim alten rheinischen Verfahren (nur Eichenlohe) 50–55 *kg*, bei dem abgeänderten Verfahren (Verwendung von gerbstoffreichen Gerbemitteln neben Eichen- und Fichtenlohe, Abtränken der Sätze mit stärkeren Brühen) 55–60 *kg* und beim norddeutschen Verfahren 56–64 *kg* Sohlleder erhalten werden. Die durchschnittliche Zusammensetzung der nach den 3 Verfahren gegerbten Sohlleder ist nach den v. SCHROEDERschen Untersuchungsergebnissen folgende:

	Sohlleder nach rheinischem Verfahren	Sohlleder nach abgeändertem Verfahren	Sohlleder nach norddeutschem Verfahren
Wasser	18,0%	18,0%	18,0%
Mineralstoffe	0,5%	0,8%	0,6%
Fett	0,4%	0,6%	0,4%
Durch Wasser auslaugbar: Gerbstoff	3,5%	5,6%	5,3%
Durch Wasser auslaugbar: Nichtgerbstoff	2,3%	2,9%	4,0%
Ledersubstanz: Gebundener Gerbstoff	30,5%	31,1%	32,6%
Ledersubstanz: Hautsubstanz	44,8%	41,0%	39,1%
	100,0%	100,0%	100,0%

2. Halbsohlleder (Vacheleder), Brandsohlleder. Diese Ledersorten dienen entweder zur Herstellung der äußeren Sohle für leichteres Schuhwerk (für Damen- und Kinderschuhe, für feinere Herrenschuhe) oder der inneren Sohle (Brandsohle), der Kappen und anderer Bestandteile von Schuhwerk jeder Art. Man verwendet hierzu schwächere Ochsenhäute und vorzugsweise Kuhhäute (daher auch die allgemein übliche französische Bezeichnung für diese Ledersorte). Zu diesen Ledersorten nimmt man sowohl Zahmhäute als auch Wildhäute. Die Gerbung wird bei beiden Ledersorten im wesentlichen in der gleichen Weise durchgeführt; nur auf die Zurichtung verwendet man beim Halbsohlleder mehr Sorgfalt als beim Brandsohlleder.

Die Gerbung wird etwa in folgender Weise vorgenommen: Die gerbfertigen Blößen kommen zum Anfärben und Angerben zunächst in eine Anzahl aufeinanderfolgender Farben, d. s. in den Erdboden eingelassene, große, hölzerne oder gemauerte und mit Zement verputzte Gefäße, die mit schwachen Gerbebrühen gefüllt sind und in die die Häute eingeworfen werden. Man hat gewöhnlich 6–8 Farben, den sog. Farbengang, bei dem der Gerbstoffgehalt von Farbe zu Farbe steigt.

Dadurch, daß man innerhalb gewisser Zeiträume frische Eichenlohe zugibt („Frischmachen"), wird tunlichst dafür gesorgt, daß der Gerbstoffgehalt in jeder einzelnen Farbe, der durch die Gerbstoffaufnahme durch die Haut zunächst abnimmt, immer annähernd auf derselben Höhe bleibt. In der ersten Farbe, der sog. Eintreibfarbe, bleiben die Häute 2—4 Tage und in jeder folgenden 4—8 Tage. Während dieser Zeit werden zur besseren Durchmischung der Brühen und zur Erzielung eines gleichmäßigen Angerbens die Häute täglich 1—2mal herausgenommen und wieder hineingeworfen („Aufschlagen"). In diesem Farbengange sollen die Häute genügend schwellen, aber auch zugleich einen gewissen Grad der Angerbung erreichen, wobei sie übrigens stärker angegerbt werden als die geschwitzten Sohlleder im Farbengange. Die Häute werden alsdann in genau derselben Weise mit Eichenlohe in Gruben versetzt, wie es beim geschwitzten Sohlleder beschrieben worden ist. Zur vollständigen Durchgerbung gibt man je nach der Stärke der Häute 2—3 Sätze. Die ganze Gerbung dauert 12—15 Monate.

Man ist auch hier bestrebt gewesen, die Gerbedauer abzukürzen, und hat dies unter Berücksichtigung der bei dem Sohlleder angegebenen Grundsätze erreicht, vor allen Dingen dadurch, daß der Farbengang, der bei dem ursprünglichen Verfahren in bezug auf Steigerung des Gerbstoffgehaltes noch viel zu wünschen übrig läßt, sachgemäß geführt wird. Man regelt hierbei den Gerbstoffgehalt der aufeinanderfolgenden Farben nicht durch unmittelbare Zugabe von Gerbemitteln, sondern durch Zubessern mit starken Brühen, die durch Auslaugen von frischen Gerbemitteln erhalten worden sind, und sorgt dafür, daß jede Farbe des Farbengangs eine bestimmte Brühenstärke aufweist und jede folgende stärker ist als die vorhergehende. Ferner wirft man die Häute nicht mehr ein (Aufschlagfarben), sondern hängt sie ein (Hängefarben), wodurch die Gerbebrühe viel gleichmäßiger auf die Haut einwirkt. Zur Herstellung der Brühen für den Farbengang verwendet man gewöhnlich nicht ausschließlich Eichenlohe, sondern zur Verbilligung der Gerbung dieses Gerbemittel in Verbindung mit anderen, namentlich mit Fichtenrinde, Mimosenrinde, Myrobalanen und Quebrachoholz. Auf diese Weise geht die Gerbung regelmäßiger und schneller vor sich, und die Häute kommen viel besser angegerbt aus dem Farbengange in das Versenk bzw. in den Satz, so daß sie dann in den Sätzen eine kürzere Gerbedauer erfordern. Man schließt an den Farbengang 1 oder 2 Versenke und schließlich noch 1 oder 2 Sätze an. Als Gerbemittel verwendet man in diesen wiederum nicht ausschließlich Eichenlohe, sondern diese in Verbindung mit anderen Gerbemitteln, wobei dieselben Grundsätze wie beim Sohlleder zu berücksichtigen sind; das gleiche gilt übrigens auch für die Versenkbrühen und für die Abtränkebrühen der Sätze. Die Gerbedauer beträgt bei dieser Arbeitsweise, die man auch als das abgeänderte Verfahren bezeichnen kann, etwa 6—9 Monate, so daß ebenfalls eine beträchtliche Zeitersparnis stattfindet. Gerade darin, daß man in sachgemäß geleiteten Gerbereibetrieben einen gesetzmäßig im Gerbstoffgehalt steigenden Farbengang hat, liegt ein bedeutender Vorteil, der nicht nur in einer kürzeren Gerbedauer, sondern auch in einer Erhöhung der Lederausbeute, in einer Erniedrigung der Gerbekosten und in der gleichzeitigen Erzielung einer guten Beschaffenheit des Leders liegt.

Die in Österreich nach dem alten Verfahren hergestellten Sohlleder, die unserem Halbsohlleder bzw. Vacheleder entsprechen, bezeichnet man als Terzen und unterscheidet in Rücksicht auf das hauptsächlichst verwendete Gerbemittel Fichtenloh-, Knoppern-, Valonea- und jetzt auch Myrobalanenterzen.

In Amerika und in England stellt man das Vacheleder sehr häufig in reiner Brühengerbung oder nach einem Verfahren her, bei dem die Häute in Brühen nahezu vollständig gar gemacht und schließlich in mehreren Versenken, bei denen man sehr hochgrädige Brühen benutzt, ausgegerbt werden. Man gibt die Häute zunächst in einen Farbengang von 10—12 Farben („shifts"), deren Gerbstoffgehalte

von Farbe zu Farbe regelmäßig steigen; alsdann erhalten sie 3—5 sehr lockere Versenke („duster", viel Brühe und wenig Streumittel) und hierauf noch 1—2 etwas festere Versenke („layer"), wonach die Gerbung, die je nach der Stärke der Häute im ganzen 3—5 Monate dauert, beendet ist. Die Versenkbrühen sind sehr stark — etwa 7—8° *Bé*.

Die Faßgerbung wird in großem Umfange auch zur Herstellung von Halbsohlleder angewendet. Hierbei werden die Häute gewöhnlich ebenfalls erst in einem Farbengang gut angegerbt und dann in sich drehenden Gerbefässern mit sehr starken Brühen (bis 12° *Bé* und mehr), die während der Gerbung mehrmals verstärkt werden, ausgegerbt. Die Gerbedauer im Gerbfaß (Abb. 322) beträgt je nach der Stärke der Häute und nach dem Grade der Angerbung 1—4 Tage.

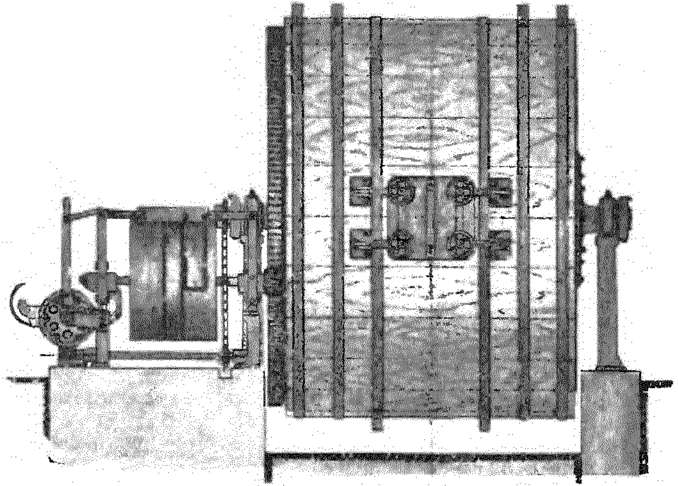


Abb. 322. Gerbfaß von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

Das Trocknen und Zurichten erfolgt in ähnlicher Weise wie beim Sohlleder; nur verwendet man beim Halbsohlleder auf die Zurichtung mehr Arbeit und auch größere Sorgfalt. Nach der Gerbung werden die Halbsohl- und Brandsohlleder zunächst in 2 gleiche Hälften vom Kopfe nach dem Schwanze zu geschnitten. Hierauf werden sie in Wasser oder in schwachen Gerbebrühen gespült und zur Beseitigung von Falten, zur Erzielung eines hellen, glatten, zarten Narbens und einer gleichmäßigen Form auf einer großen Tafel mit Bürste, Stein und Stoßeisen mit der Hand oder mit besonderen Maschinen (Ausstoß- und Ausreckmaschinen, Abb. 323) bearbeitet, wobei auch der von der Gerbung in der Haut befindliche Überschuß von Gerbstoff und Säure entfernt wird. Alsdann wird der Narben mit Leinöl, Helltran, Mineralöl oder einem wasserlöslichen Öle schwach abgeölt, damit er nach dem Trocknen möglichst mild und nicht brüchig ist. Hierauf kommen die Leder zum Trocknen. Im halbtrockenen Zustande werden sie nochmals schwach angefeuchtet und auf der Tafel mit dem Stoßeisen nachgestoßen, wodurch die kleinsten Eindrücke auf der Narbenseite beseitigt werden und diese ein vollständig reines und glattes Aussehen erhält. Nach dem Nachstoßen werden die Leder vollständig getrocknet und dann gewalzt oder gehämmert, wozu man sich derselben Vorrichtungen und Maschinen wie beim Sohlleder oder einer Pendelwalze bedient.

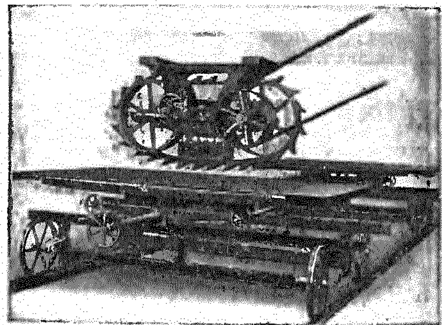


Abb. 323. Ausstoß- und Ausreckmaschine von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

Halbsohlleder, die mit sehr starken Brühen ausgegerbt worden sind, müssen zur Vermeidung einer dunklen Farbe vor dem Trocknen noch aufgehellt werden (Bleichen). Dies erfolgt gewöhnlich in der Weise, daß sie auf der Tafel zunächst mit einer schwachen Sodalösung (1—2%ig) und nach dem Abspülen mit einer schwachen Schwefelsäurelösung (ebenfalls 1—2%ig) ausgebürstet werden, oder derart,

daß sie erst durch eine Bleizuckerlösung und dann durch eine Schwefelsäurelösung (Bildung einer dünnen Schicht von weißem schwefelsauren Blei auf der Oberfläche) gezogen werden.

Zur Gerbung von 100 *kg* Blöße zu Halbsohl- bzw. Brandsohlleder sind im Mittel 300 *kg* Eichenlohe von mittlerem Gerbstoffgehalt erforderlich. Der Minderverbrauch an Gerbemittel hierbei im Vergleich mit geschwitztem Sohlleder hängt nicht, wie früher angenommen wurde (COURTIERs Erklärung), damit zusammen, daß bei dieser Lederart weniger Gerbstoff von der Haut aufgenommen wird und daß das fertige Leder infolgedessen weniger Gerbstoff enthält, sondern damit, daß die geäscherten Blößen an und für sich wasserreicher (vgl. S. 626) bzw. ärmer an Hautsubstanz als geschwitzte Blößen sind und daß außerdem für diese Lederart schwächere Blößen, die stets ärmer an Hautsubstanz sind, verwendet werden. Früher nahm man an, daß die Beschaffenheit eines Leders, wie seine Festigkeit, Starrheit u. s. w., namentlich von der Menge des aufgenommenen Gerbstoffs abhänge, daß infolgedessen die festesten Leder (Sohlleder) am meisten, die weichsten und geschmeidigsten Leder (Oberleder) am wenigsten Gerbstoff enthalten und daß die in bezug auf diese Eigenschaften zwischen beiden stehenden Ledersorten auch hinsichtlich des Gehalts an Gerbstoff die Mitte halten. Die Tatsache, daß die geschwitzten Blößen für Sohlleder die größten Gerbemittelmengen, die Blößen für Oberleder die kleinsten Gerbemittelmengen zu ihrer Gerbung beanspruchen und daß bei den letzteren eine geringere Ausbeute an Leder als bei den ersteren erzielt wird, sollte ein Beweis für die Richtigkeit dieser Ansichten sein. Die Untersuchungen von V. SCHROEDER und PAESSLER (*Dingler* 289, 137, 210, 229 [1893]) haben jedoch gezeigt, daß die verschiedenen Ledersorten im wesentlichen die gleiche durchschnittliche Zusammensetzung haben, also gleich viel Gerbstoff enthalten und daß die verschiedenen, zur Gerbung erforderlichen Gerbemittelmengen in den verschiedenen Gehalten der Blößen an Hautsubstanz begründet sind.

Die Ausbeute an Leder ist von denselben Umständen wie beim Sohlleder abhängig. Man kann annehmen, daß aus 100 *kg* Rohhaut (grün, ohne Horn und Schweif) beim alten Verfahren (nur Eichenlohe) 46–59 *kg*, bei dem abgeänderten Verfahren (Verwendung von gerbstoffreichen Gerbemitteln neben Eichen- und Fichtenlohe) 50–64 *kg* und beim englischen Verfahren 54–69 *kg* Halbsohlleder erhalten werden. Die durchschnittliche Zusammensetzung der nach diesen Verfahren gegerbten Leder ist folgende:

	Halbsohlleder bzw. Brandsohlleder		
	nach altem Verfahren	nach abgeändertem Verfahren	nach englischem Verfahren
Wasser	18,0%	18,0%	18,0%
Mineralstoffe	0,5%	1,0%	1,0%
Fette	0,5%	1,0%	2,0%
Durch Wasser auslaugbar: Gerbstoff	3,5%	5,5%	8,5%
Durch Wasser auslaugbar: Nichtgerbstoff	2,5%	3,0%	5,5%
Ledersubstanz: Gebundener Gerbstoff	30,5%	31,0%	27,5%
Ledersubstanz: Hautsubstanz	44,5%	40,5%	37,5%
	100,0%	100,0%	100,0%

3. Maschinenriemenleder. Das Maschinenriemenleder wird in ähnlicher Weise wie das Halbsohlleder hergestellt. Man verwendet hierzu kräftige Rindhäute, u. zw. immer Zahmhäute, meist Ochsenhäute, die zur Haarlockerung in dem gewöhnlich mit Schwefelnatrium angeschärften Äscher nur einige Tage verbleiben, damit die Haut nicht zu sehr aufgelockert wird und ihr die natürliche Widerstandsfähigkeit erhalten bleibt. Nach dem Enthaaren sind die Häute sorgfältig reinzumachen und möglichst vom Kalk zu befreien. Die Gerbung ist entsprechend wie beim Halbsohlleder. Man arbeitet sowohl nach dem alten wie nach dem abgeänderten Verfahren, bei diesem also mit einem geordneten Farbengang und mit Verwendung gerbstoffreicher Gerbemittel; auch wird die Faßgerbung für Riemenleder angewendet. Da für Maschinenriemenleder nicht die ganze Haut, sondern nur das Kernstück verwendet werden kann, so wird dieses Stück herausgeschnitten (crouponieren). Dies geschieht im Blößenzustand, meist nach dem Farbengang oder auch erst nach der Gerbung. Die hierbei entstehenden Abfälle (Hals und Seiten) werden alsdann für sich weiter behandelt und gewöhnlich zu Halbsohl- oder Brandsohlleder zugerichtet. Die Kernstücke werden nach dem Gerben in gleicher Weise wie die für Halbsohlleder bestimmten Häute ausgewaschen und ausgestoßen.

Das Riemenleder wird stets gefettet. Das Fetten (Schmieren) erfolgt nach dem Ausstoßen. Beim Fetten unterscheidet man 3 Verfahren: 1. das Handschmierverfahren, 2. das Walkfaßschmierverfahren und 3. das Einbrennen. Zum Fetten wird gewöhnlich ein aus gleichen Teilen von Talg, Tran und Degras bestehendes Fettgemisch verwendet; nur beim Einbrennen fettet man ausschließlich mit Talg, dem meist noch

ein höher schmelzendes Fett, wie Stearin, Harttalg oder Paraffin, zugesetzt worden ist. Bei dem Handschmierverfahren wird das Fett oder Fettgemisch auf die Fleischseite des auf einer Tafel liegenden halbfeuchten Leders so aufgetragen, daß die stärkeren Teile mehr Fett als die schwächeren erhalten. Hierauf werden die Leder in einem warmen Raume zum Trocknen aufgehängt, wobei der größere Teil des Fettes in das Innere des Leders eindringt. Bei dem Walkfaßschmierverfahren werden die halbfeuchten Leder mit dem geschmolzenen Fettgemisch in das angewärmte Walkfaß gebracht und dieses $1/4-1/2^h$ in Bewegung gesetzt, wobei das Fett in das Leder eingewalkt wird. Man ist auf diese Weise imstande, größere Mengen Fett in das Leder zu bringen. Nach dem Einwalken werden die Leder zum Trocknen in einem warmen Raume aufgehängt. Das Einbrennen wird namentlich bei solchen Ledersorten vorgenommen, von denen man gewissen Stand verlangt, wie bei Maschinenriemenleder und Blankleder. Es wird in einem Raum von möglichst hohen Hitzegraden ausgeführt. Die zu fettenden Leder müssen hierfür vollständig trocken sein. Das geschmolzene und auf etwa 80—100° erhitzte Fett wird mit einer Auftragbürste auf die Fleischseite des auf einer Tafel liegenden Leders aufgetragen und dieses dann sofort in kaltes Wasser geworfen, damit das Fett erstarrt und nicht bis zur Narbenseite durchdringt. In manchen Betrieben werden beim Einbrennen die vollständig trockenen Leder kurze Zeit in das geschmolzene heiße Fett eingetaucht und dann zum vollständigen Eindringen einige Zeit in einem heißen Raume aufgehängt. Nachdem die Riemenlederkernstücke nach einem der 3 Verfahren gefettet und dann getrocknet worden sind, werden sie wieder angefeuchtet, und das nicht eingezogene Fett wird mit einem Stoßeisen abgestoßen (Abstoßfett). Hieran schließt sich noch ein wiederholtes Bearbeiten der Narbenseite und dann das Trocknen des Leders.

Die Ausbeute an Leder, bezogen auf Rohhaut, läßt sich wegen der Teilung der Haut nicht zahlenmäßig angeben. Die durchschnittliche Zusammensetzung von Riemenleder im ungefetteten und im gefetteten Zustande ist folgende:

		Riemenleder, nach altem Verfahren gegerbt	
		auf den ungefetteten Zustand berechnet	gefettet
Wasser		18,0%	15,5%
Mineralstoffe		0,5%	0,5%
Fett		1,0%	13,0% (Schwankungen 3-30%)
Durch Wasser auslaugbar	Gerbstoff	4,0%	3,5%
	Nichtgerbstoff	2,0%	1,5%
Ledersubstanz	Gebundener Gerbstoff	30,0%	26,5%
	Hautsubstanz	44,5%	39,5%
		100,0%	100,0%

4. Geschirrleder (Blankleder, Zeugleder). Diese mit verschiedenen Bezeichnungen belegte Ledersorte findet im naturbraunen oder geschwärzten oder anders gefärbten Zustande in der Sattlerei, im Wagenbau und zu Heeresausrüstungsstücken eine sehr ausgedehnte Verwendung. Man verlangt von ihr eine gewisse Milde, zugleich aber auch eine große Widerstandsfähigkeit gegen Zerreißen. Man nimmt dazu mittlere und leichte Rindhäute, die möglichst narbenrein und auf der Fleischseite frei von Schnitten sein sollen. Die Vorbereitung und Gerbung erfolgt im wesentlichen wie beim Halbsohlleder. Nach dem Enthaaren wird bereits für eine möglichst gleichmäßige Stärke der Haut gesorgt, was nach dem Scheren meist durch Spalten auf der Spaltmaschine geschieht. Auf die Ausführung der Reinmacharbeiten muß sehr große Sorgfalt verwendet werden. Zur vollständigen Durchgerbung genügen nach einem guten Farbengang und einem Versenk meist 1—2 Sätze. Man stellt diese Lederarten jetzt vielfach in reiner Brühengerbung her. Nach der Gerbung werden die Leder auf der Tafel oder im Walkfaß gut ausgewaschen, meist in 2 Hälften, vom Kopf nach dem Schwanz zu, geschnitten und gefettet. Hierauf wird durch wiederholtes Bearbeiten auf der Tafel mit dem Stoßeisen der Narben vollständig geglättet und die Haut in eine glatte, gänzlich

faltenfreie Form gebracht. Nach dem Trocknen wird die Fleischseite mit feinem Talkpulver eingerieben.

Die Blankleder, die ihre Naturfarbe behalten sollen, werden nach dem Gerben zunächst aufgehellt („gebleicht"). Dies erfolgt durch ein mehrtägiges Einlegen der Leder in eine warme Sumachbrühe oder durch abwechselndes Eintauchen in eine Bleizuckerlösung und in eine verdünnte Schwefelsäurelösung.

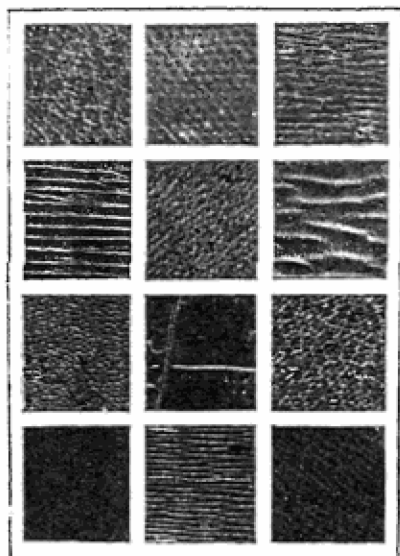


Abb. 324. Narbenpressungen.

Die für „schwarz" bestimmten Blankleder werden nach dem Einziehen des Fettes auf der Narbenseite geschwärzt (Näheres hierüber beim Schwärzen des Oberleders) und dann, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Die für „farbig" bestimmten Blankleder werden nach dem Gerben ausgewaschen, nach einem der oben erwähnten Verfahren gebleicht, gestoßen und fertig gemacht, worauf sie erst im getrockneten Zustande gefärbt werden. Zum Färben benutzte man früher pflanzliche Farbstoffe, jetzt meist Teerfarbstoffe (s. Färben des Oberleders), die sich in der Lederfärberei sehr gut bewähren.

5. Wagenverdeckleder und Vachetten, die namentlich im Wagenbau, in der Täschnerei und als Koffer- und Möbelleder verwendet werden, ähneln hinsichtlich ihrer Eigenschaften schon mehr dem Oberleder, indem man von ihnen einen gewissen Grad von Weichheit und Geschmeidigkeit verlangt; sie sind aber nicht so stark gefettet wie Oberleder. Man nimmt hierzu mittlere und leichte narbenreine Rindhäute, u. zw. mit Vorliebe große, flache Häute. Da die fertigen Leder verhältnismäßig dünn sein sollen, werden die Häute als Blößen oder während oder nach der Gerbung gespalten. Die Gerbung wird in der Hauptsache meist in Farben, etwa 10—16, durchgeführt. Zum Schluß kann noch ein Versenk oder ein Satz gegeben werden. Das Reinmachen, Stoßen, Fetten und Trocknen erfolgt in der gleichen Weise wie beim Blankleder. Diese Leder werden nach dem Trocknen meist gefärbt. Die Wagenverdeckleder werden geschwärzt und die Vachetten entweder geschwärzt oder in irgend einer beliebigen Farbe ausgefärbt. Nach dem Färben und Trocknen werden die Leder, um sie weich, mild und geschmeidig zu machen sowie um den Narben mehr hervortreten zu lassen und ihm ein gleichmäßig gekörntes Aussehen zu geben, mit dem Krispelholz gekrispelt (Fleischseite gegen Fleischseite) und mit dem Pantoffelholz pantoffelt (Narbenseite gegen Narbenseite). Das Krispelholz besteht aus einer Holzplatte mit kreissegmentförmigem Querschnitt, die auf der gekrümmten Fläche mit tiefen, gleichgerichtet laufenden Holzkerben versehen ist. Auf der oberen ebenen Seite ist ein Riemen angebracht, unter dem das Werkzeug bei seiner Benutzung angefaßt wird. Das Pantoffelholz

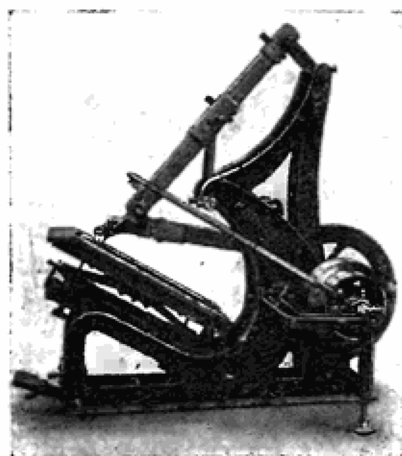


Abb. 325.
Chagrinier- und Glanzstoßmaschine von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

unterscheidet sich von dem Krispelholz nur dadurch, daß an Stelle der Kerben eine starke glatte Korklage angebracht ist. Man bedient sich zum Krispeln und Pantoffeln auch zuweilen der Krispelmaschine. Soll das Leder nicht den Naturnarben, sondern einen beliebigen künstlichen Narben (Abb. 324) erhalten, so wird dieser vor dem Pantoffeln mit Rollen, die mit dem Narbenmuster versehen sind und mit Maschinenkraft bewegt werden (Chagriniermaschinen, Abb. 325), oder mit besonderen Pressen (Narbenpressen) eingepreßt (Abb. 326). Nach dem Auftragen des Leim- oder Eiweißglanzes werden die Leder mit der Hand mit einem Glase oder zur Erzielung eines recht hohen Glanzes mit einer Glänz- oder Glanzstoßmaschine geglänzt. Als solche dient eine Chagriniermaschine, bei der die Narbenrolle durch eine glatte Metall- oder Glasrolle ersetzt wird, oder eine für diesen Zweck besonders gebaute Maschine (Abb. 327). Die Wagenverdeckleder und Vachetten sowie alle feineren Oberleder werden in der Regel nicht nach Gewicht, sondern nach Maß verkauft. Zum Messen der Leder dienen besondere Meßmaschinen, die das Flächenmaß an einem Zifferblatt anzeigen, nachdem die Leder diese Maschine durchlaufen haben (Abb. 328).

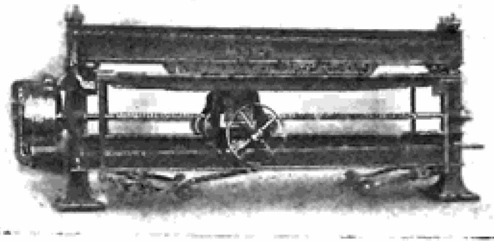


Abb. 326. Narbenpresse von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

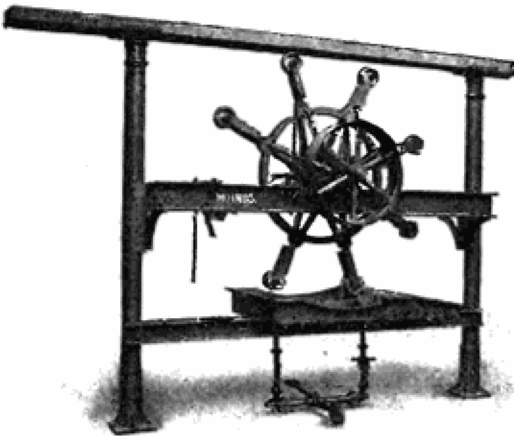


Abb. 327. Glanzstoßmaschine von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

6. Oberleder. Als solche bezeichnet man im Gegensatz zum Unterleder (Sohlleder) alle die Ledersorten, die zur Herstellung des oberen Teiles des Schuhwerks benutzt werden. Man verlangt von diesen, daß sie mehr oder weniger dünn, geschmeidig und weich sind, und verwendet hierzu leichte Rindhäute, die hierfür als Blößen oder im halbgaren Zustande auf der Spaltmaschine gespalten werden, ferner Kipse, Roßhäute und Kalbfelle. Aus diesen verschiedenen Rohhautsorten stellt man eine Reihe von Oberledersorten her, die sich weniger durch die Gerbung, als vielmehr durch die Zurichtung voneinander unterscheiden. Bei den Vorarbeiten der Oberledergerberei ist es dringend notwendig, daß die Häute und Felle in der Weiche und im Äscher genügend erweicht werden. Die Gerbung wird in einer

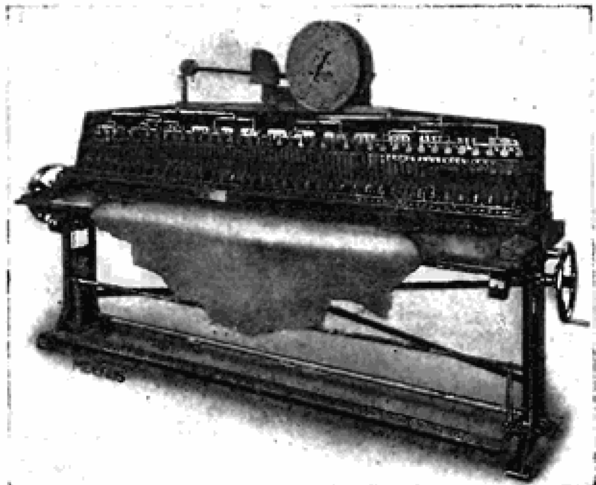


Abb. 328. Meßmaschine der MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

Reihe von Farben begonnen, deren Gerbstoffgehalt allmählich steigt und deren Säuregehalt nur gering sein darf. Die Blößen werden in die Farben entweder eingeworfen oder an Stangen eingehängt. Der Gerbstoffgehalt der Farben wird durch Zugabe frischer Lohe oder starker Gerbebrühen geregelt. In der ersten Farbe, der sog. „Eintreibfarbe“, in der die Blößen 1—3 Tage verbleiben, müssen die Blößen zur Erzielung einer gleichmäßigen Angerbung öfters mit einem in die Brühe zum Teil eintauchenden, in Bewegung gesetzten Haspelrad („Haspelfarbe“, Abb. 329) oder mit einer andern hierfür geeigneten Bewegungsvorrichtung bewegt werden. In den übrigen Farben werden die Häute entweder täglich 1—2mal bewegt oder ebenso oft aufgeschlagen. Nach der vierten oder fünften Farbe werden die Kalbfelle zum Entfernen der letzten Reste der Unterhaut auf dem Baum ausgestoßen, und die Rindleder werden in diesem Abschnitt der Gerbung gefalzt oder gespalten. Man macht die Leder hierauf in den Farben vollständig gar oder schließt noch ein Versenk und einen Satz oder nur ein Versenk an. Nach beendeter Gerbung werden die Leder von der anhaftenden Lohe befreit und zum Entfernen des überschüssigen Gerbstoffs und der im Leder befindlichen Säure sorgfältigst ausgewaschen, was entweder im Walkfaß bei zu- und abfließendem Wasser oder auf der Tafel erfolgt. Bis nach dem Einfetten wird die Zurichtung genau wie beim Blankleder ausgeführt. Darnach ist die Zurichtung der verschiedenen Oberleder je nach ihrer Art verschieden. Es ist hierbei zu unterscheiden: braunes Oberleder (die braunen, d. h. naturfarbigen Rindleder nennt man Fahl- oder Schmalleder und die Kalbfelle braune Kalbfelle oder Wichskalbfelle), schwarzes Oberleder (bei diesem ist die Narbenseite geschwärzt; man trennt hierbei wieder in genarbtes und in glattes oder satiniertes Leder), gewichstes Leder (bei diesem ist die Fleischseite geschwärzt — gewichst) und farbiges Oberleder.

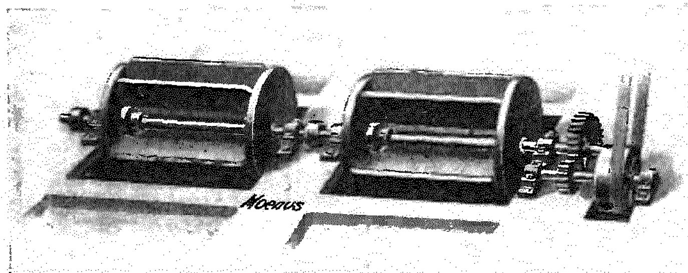


Abb. 329. Vorrichtung für Haspelfarben.

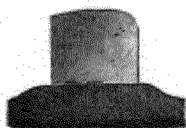


Abb. 330. Blanchiereisen.

Zur Herstellung des naturbraunen Oberleders (aus Rindhäuten, Kipsen und Kalbfellen), das bei der Verwendung gewöhnlich mit der Fleischseite nach außen getragen wird, verwendet man auch narbenbeschädigte Häute und Felle. Nach dem Schmieren und Trocknen werden die Leder schwach angefeuchtet, zur Entfernung des nicht eingezogenen Fettes auf der Narben- und Fleischseite auf der Tafel gestoßen („degrassiert“) und dann blanchiert. Man verwendet hierzu das Blanchiereisen (vgl. Abb. 330), mit dessen umgelegten gratförmigen Schneiden von der Fleischseite des auf einer Tafel liegenden Leders dünne Lederspäne (Blanchierspäne) weggenommen werden. Diese Arbeit wird jetzt zumeist mit Blanchiermaschinen (vgl. Abb. 331) ausgeführt. Auf die Fleischseite wird zur Erzielung eines hohen Grades von Glätte Seifenschmiere (eine Emulsion von Talg, Tran und Seife mit Wasser) aufgetragen. Nach dem Eintrocknen werden die Leder gekrispelt, pantoffelt, an den Rändern beschnitten, auf der Fleischseite mit Talk eingestäubt und schließlich noch geglast. Die Blanchierspäne werden wegen ihres hohen Fettgehalts vielfach als Heizmittel für die Kesselfeuerung verwendet, was jedoch unwirtschaftlich ist. Es ist vorteilhafter, sie an Betriebe zu verkaufen, die aus diesen Abfällen das Fett durch Auskochen

oder besser durch Ausziehen mit einem Fettlösungsmittel wiedergewinnen und aus dem entfetteten Leder im Hinblick auf seinen *N*-Gehalt, der etwa zwischen 6 und 9% schwankt, ein Düngemittel herstellen (s. Bd. IV, 79 sowie *D. R. P.* 274 856).

Das schwarze Oberleder, für das möglichst narbenreine Rohware verwendet werden soll, wird meist nach dem Schmieren, das nur in geringem Maße von der Fleischseite aus stattfinden soll, geschwärzt, dann nochmals mit Talg und Degras oder reinem Tran auf der Narbenseite gefettet und getrocknet. Soll das Leder eine Körnung (Chagrin) erhalten, so wird das hierzu erforderliche Chagrinieren nach dem Schwärzen und Trocknen ausgeführt. Das Schwärzen erfolgt in der Weise, daß die Narbenseite zunächst mit einer Blauholzabkochung (Grund) und dann mit einer Eisensalzlösung (Schwärze), wie Eisenvitriollösung, holzessigsaurem Eisen, Bierschwärze (Aufguß von saurem Bier auf rostfreie Eisenspäne) od. dgl., ausgerieben wird. Statt mit Blauholzabkochung und Eisensalzen wird jetzt das Schwärzen häufig mit schwarzen Teerfarbstoffen vorgenommen. Nach dem zweiten Fetten werden die Leder auf der Tafel gestoßen, blanchiert, gekrispelt, pantoffelt, beschnitten, auf der Narbenseite mit einem Glanz versehen und geglast.

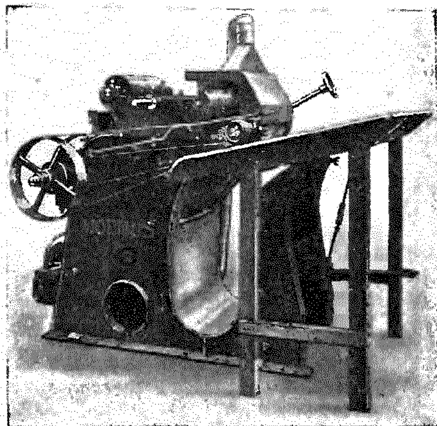


Abb. 331. Blanchiermaschine von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

Soll bei dem schwarzen Leder der Narben glatt aufliegen, was namentlich bei gewissen Kalbledersorten, die man als glatte oder plattierte Kalbfelle bezeichnet, erwünscht ist, so darf er durch Krispeln nicht aufgekraust, sondern muß beim Stoßen glatt niedergelegt werden. Bei einer andern Ledersorte, die dieser sehr ähnelt und unter dem Namen satiniertes Rind- oder Kalbleder (Satinrind- bzw. -kalbleder) hergestellt wird, muß nach dem ersten Schmieren und Trocknen der Narben in seiner halben Stärke mit einem mit sehr feinem Grat versehenen Blanchiereisen abgezogen werden. Das Schwärzen und Zurichten erfolgt im übrigen in der gleichen Weise, wie oben beschrieben.

Als gewichste Leder, besonders gewichste Kalbfelle, bezeichnet man solche Leder, die auf der Fleischseite geschwärzt (gewichst) sind. Man verwendet hierzu möglichst schnittfreie Ware. Das Gerben und Zurichten erfolgt in gleicher Weise wie beim braunen Oberleder. Nach dem Blanchieren und Krispeln werden die Leder gewichst. Die dazu erforderliche Wichse, die man durch Verreiben von Kienruß, Leinöl, Tran, Talg und Bierschwärze zu einer gleichartigen Masse erhält, wird mit einer Bürste auf die Fleischseite aufgetragen und gut eingerieben. Nach mehreren Tagen werden die Felle geglänzt, getrocknet und mit dem Glas geglast.

Die verschiedenen Arten von lohgarem Rind- und Kalboberleder sind, soweit sie zur Herstellung des oberen Teiles von feinerem Schuhwerk dienen, zu einem großen Teil durch Chromleder, namentlich durch das Boxkalbleder, verdrängt worden und haben deswegen jetzt nur noch eine geringere Bedeutung.

Die für farbig bestimmten Oberleder (farbige Oberleder) werden gewöhnlich nur mäßig gefettet, nach dem Gerben gründlich ausgewaschen und dann durch Einlegen oder Walken in süßen Sumachbrühen nachgegerbt. Diese Nachgerbung bewirkt eine starke Aufhellung, eine größere Weichheit und Milde und

hat außerdem zur Folge, daß beim Färben der Farbstoff gleichmäßig an das Leder anfällt. Das Färben der lohgaren Leder wird mit Teerfarbstoffen — mit basischen und sauren, auch substantiven — ausgeführt, wobei als Regel zu gelten hat, daß mit den basischen und sauren Farbstoffen nicht in ein und derselben Lösung ausgefärbt werden darf, weil Farbstoffe dieser beiden Gruppen sich gegenseitig ausfällen. Will man mit Farbstoffen der beiden Gruppen auf demselben Leder ausfärben, so müssen sie nacheinander angewendet werden, u. zw. erst die sauren und dann die basischen Farbstoffe.

Beim Ausfärben unterscheidet man 3 Verfahren: das Färben auf der Tafel mit der Bürste (Streichverfahren), das Tauchverfahren (Tunkverfahren oder Färben in der Flotte) und das Ausfärben im Haspel oder im Walkfaß. Das erste wird namentlich bei Häuten (bei Blankleder, Vachetten und Oberleder), die beiden letzten bei Fellen, also bei Kalbledern und auch bei Schaf- und Ziegenledern angewendet. Bei dem Streichverfahren, bei dem die Fleischseite ungefärbt bleibt, erfolgt das Färben der getrockneten Leder auf der Tafel durch Auftragen der Farbstofflösung mit einer Bürste auf der Narbenseite. Man trägt hierbei erst eine verdünnte Lösung des Farbstoffs bzw. Farbstoffgemisches (etwa 1,25 *g* im *l*) auf, läßt trocknen, trägt eine etwas stärkere Lösung (etwa 2,5 *g* im *l*) auf, trocknet wieder und trägt schließlich die stärkste Lösung (5 *g* im *l*) auf. Die Farbstofflösungen sollen 30—40° warm sein. Bei dem Tunkverfahren wird jedes Fell nach der Sumachbehandlung auf der Tafel mit einem Messingschlicker ausgereckt; für den Fall, daß die Fleischseite ungefärbt bleiben soll, werden 2 gleichgroße Felle (Fleischseite auf Fleischseite) mit einem Schlicker fest aufeinandergelegt und hierauf in der Farbstofflösung (Farbflotte), die etwa 45—50° warm ist, gleichmäßig beständig hin und her bewegt. Auf ein mittelgroßes Fell, das auf beiden Seiten gefärbt werden soll bzw. auf 2 zusammengelegte Felle rechnet man etwa 6 *l* Farbstofflösung. Das Färben im Haspel oder im Walkfaß wendet man bei Fellen an, bei denen Narben- und Fleischseite gefärbt werden sollen. Man rechnet hierbei auf 100 *kg* Felle im ausgereckten Zustande im Haspel 400—500 *l*, im Walkfaß nur 40—60 *l* Farbflotte. Die Stärke der Flotte, die 40—50° warm sein soll, richtet sich nach den gewünschten Farbtönen.

Die basischen Farbstoffe haben vor den sauren den Vorzug, daß sie vom Leder schneller aufgenommen werden und meist wesentlich ergiebiger sind; andererseits haben sie die gewöhnlich nicht erwünschte Eigenschaft, dem Leder, wenigstens bei satten Farbentönen, einen eigentümlichen Metallglanz zu verleihen („Bronzieren") und narbenbeschädigtes Leder ungleichmäßig anzufärben. Die basischen Anilinfarbstoffe erfordern bei pflanzlich gegerbtem Leder kein Fixiermittel, da der Gerbstoff als solches wirkt; doch ist es in vielen Fällen von Vorteil, der Flotte etwas Essigsäure zuzusetzen, um eine etwaige vorübergehende Härte des zum Lösen verwendeten Wassers zu beseitigen. Die sauren Anilinfarbstoffe sind im allgemeinen reib- und lichtechter, aber schwach alkalischen Lösungen gegenüber weniger widerstandsfähig als die basischen Farbstoffe. Für recht lebhafte, feurige Farbentöne sowie für helle, besonders empfindliche Farben nimmt man meist saure Farbstoffe, die man mit etwas Schwefelsäure, bei manchen Farbstoffen mit einer organischen Säure (Ameisensäure oder Essigsäure) fixiert.

Um dem Leder durch das Färben ein achatartiges Aussehen zu geben (marmoriertes Leder), werden die zum Färben vorbereiteten feuchten Leder mit der Hand recht vielfach und unregelmäßig zusammengefaltet und die entstehenden Falten möglichst fest gedrückt, worauf entweder mit einem Sprühgebläse oder durch schnelles Eintauchen des Leders in die Flotte gefärbt wird. Man hat es in der Hand, durch mehrmaliges Wiederholen dieses Ausfärbens mit verschiedenen Farbstofflösungen die verschiedensten Farbwirkungen zu erzielen.

Die Spritzfärbung wird dadurch erhalten, daß man das liegende oder hängende Leder mit fein zerstäubter Farbstofflösung übersprüht. Hierzu bedient man sich eines mit feiner Düse versehenen Luftgebläses, einer sog. Spritzpistole. Changeantfärbungen sind ebenfalls Spritzfärbungen, die in der Weise hergestellt werden, daß der Farbstoff in seitlicher Richtung gegen das vorher in beliebiger Weise gepreßte Leder gespritzt wird, während die entgegengesetzte Seite der Pressung entweder ungefärbt bleibt oder mit einer andern Farbe bespritzt wird.

Um farbigem Leder eine bessere Deckung zu geben oder um farbige Leder, die nicht rein in der Farbe ausgefallen sind, nachträglich gleichmäßig zu färben, gibt man den Ledern einen Auftrag mit einer Deckfarbe, die mit einer Spritzpistole auf das auf einer Unterlage befindliche Leder aufgespritzt wird. Die hierzu verwendeten Deckfarben setzen sich aus dem Farbkörper (Pigment), dem Bindemittel (Pigmentträger) und dem Lösungsmittel für das Bindemittel zusammen. Als Farbkörper kommen anorganische und organische unlösliche Farbstoffe in Betracht. Im übrigen trennt man die Deckfarben nach der Art ihres Bindemittels und ihres Lösungsmittels in folgende zwei Gruppen: 1. Farben mit Eiweißstoffen als Bindemittel und Wasser als Lösungsmittel (Albuminfarben) und 2. Farben mit Nitrocellulose als Bindemittel und organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Amylacetat, hydrierte Kohlenwasserstoffe (Kollodiumfarben). Näheres hierüber W. VOGEL, Über Deckfarben und ihre Anwendung in der Lederindustrie (Freiberg 1927).

Leder, das das Aussehen alten Leders erhalten soll (Antikfärbungen) und das namentlich für Möbelbezüge und Büchereinbände verwendet wird, muß bereits in der Gerbung so behandelt werden, daß es einen stark zusammengezogenen Narben bekommt. Die Antikwirkung kann dann auf verschiedene Weise erzielt werden: Sollen die erhöhten Stellen schwarz erscheinen, während die tiefer gelegenen Stellen sich farbig abheben, so färbt man die Leder am besten zunächst durch Tauchen in der Flotte oder auch durch Färben mit der Bürste auf der Tafel mit basischen oder sauren Farbstoffen. Darauf wird gespült, schwach ausgereckt und getrocknet. Alsdann überfährt man die erhöhten

Stellen mit einem mit der Lösung eines schwarzen Farbstoffs schwach getränkten Leinenbausche, wodurch die gewünschte Wirkung hervorgebracht wird. Wünscht man die Vertiefungen des Leders schwarz gefärbt, während die erhöhten Stellen farbig werden sollen, so wird das Leder zunächst in seiner ganzen Fläche in dieser Farbe nach dem Tauch- oder Streichverfahren gefärbt. Nach dem Trocknen wird ein Brei aus Ruß und gleichen Teilen Leinöl und Terpentinöl mit einem Wollbausch auf diese vorgefärbten Felle so eingerieben, daß dieser Brei gut in die Vertiefungen eindringt. Sodann wird mit einem andern Wollbausche, der mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Terpentinöl angefeuchtet ist, die Rußschicht von den erhöhten Stellen des Narbens wieder entfernt, so daß dann nur noch die Vertiefungen schwarz erscheinen. Anstatt des Breies von Ruß, Leinöl und Terpentinöl kann auch ein mit einem spritlöslichen schwarzen Anilinfarbstoff gefärbter Zaponlack verwendet werden. In diesem Falle muß, wenn die Vertiefungen schwarz werden sollen, der erhöhte Narben vor dem Auftragen des schwarzen Zaponlacks mit einer Gelatinelösung behandelt werden, damit er den Lack nicht aufnimmt. Ein andres Verfahren besteht darin, daß das Leder zunächst in seiner ganzen Fläche nach dem Tunk- oder Streichverfahren in einer beliebigen Farbe ausgefärbt und getrocknet wird. Um alsdann die tieferen Stellen des Leders dunkler färben zu können, ohne daß sich dabei die höher gelegenen Stellen mit anfärben, werden diese durch Überreiben mit einer in Stücken hergestellten Mischung, die aus 85 Tl. Stearin, 10 Tl. Japanwachs und 5 Tl. Talg besteht, gegenüber wässerigen Farbstofflösungen unempfindlich gemacht (Wachsreserve). Man trägt hierauf mit einem Schwamme oder Lappen eine andere Farbstofflösung auf, die nur in die wachsfreien Vertiefungen eindringt. Erforderlich ist hierbei die Verwendung kalter Farbstofflösung und darauf folgendes kaltes Trocknen, weil sonst die Wachsmischung schmelzen und das Leder schmierig machen würde. Nach dem Trocknen läßt sich die Wachsmischung durch Pantoffeln des Leders und darauf folgendes Abreiben mit einem Wollappen leicht entfernen. Antikfärbungen lassen sich auch dadurch erreichen, daß man bei dem Leder mit zusammengezogenem Narben, nachdem es in einer beliebigen Farbe ausgefärbt ist, von dem erhöhten Narben die Farbe mit feinem Schmirgelpapier oder Bimsstein abreibt. Durch geschicktes Arbeiten hat man es in der Hand, die schönsten und eigenartigsten Farbwirkungen zu erzielen.

Nach dem Färben werden die Felle in lauwarmem Wasser gespült, auf der Tafel mit der Hand oder mit der Maschine ausgereckt, auf Lattengestelle aufgenagelt, getrocknet und dann weiter zugerichtet. Die farbigen Kalbleder werden außer als Oberleder für feines Schuhwerk namentlich als Buchbinderleder und als Leder für Täschnereiarbeiten verwendet.

Um ungefärbte und farbige Leder, namentlich solche für Bezüge von Kraftwagen, widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse und abwaschbar zu machen, müssen sie mit einem Überzug versehen werden, der wasserdicht ist und infolgedessen keine Feuchtigkeit ins Leder eindringen läßt. Zur Herstellung solcher wasserdichter Überzüge verwendet man Lösungen von Celluloid (Bd. III, 140) oder Acetylcellulose (Bd. I, 116), die, um das Abblättern der Überzüge zu vermeiden, noch einen Zusatz eines fetten Öles, gewöhnlich Ricinusöl oder Leinöl, erhalten.

Die Herstellung des als Oberleder eine wichtige Rolle spielenden R o ß l e d e r s weicht von dem Verfahren zur Herstellung des Rindoberleders etwas ab. Gewöhnlich erfolgt die Verarbeitung der Roßschilder (Rückenteil) und der Roßhälse (Hals- und Seitenteile) getrennt. Nach dem Äschern wird der Spiegel, der einer längeren Äscherung bedarf, herausgeschnitten und nochmals auf mehrere Tage in den Äscher zurückgebracht. Sehr häufig verwendet man bei Roßleder zur Haarlockerung die Schwefelnatriumschwöde, wobei man zum genügenden Aufweichen und Auflockern des Spiegels diesen mit einer dickeren Schicht und mit einer an Schwefelnatrium reicheren Schwöde bestreicht. Die Reinmacharbeiten sind sehr sorgfältig auszuführen. Die Gerbung erfolgt in ähnlicher Weise wie beim Rindoberleder in einer Reihe von Farben und in einem Versenk, woran sich meist noch ein Satz anschließt. Ist der Spiegel nicht bereits nach dem Äscher herausgeschnitten worden, so hat dies nach den Farben zu geschehen. Die Spiegelteile werden für sich weitergegerbt und erfordern bis zur Durchgerbung eine etwas längere Zeit als die übrigen Teile. Nach beendigter Gerbung werden die einzelnen Teile für den Zweck ihrer Verwendung (in die einzelnen Schuhteile) ausgeschnitten, und jeder einzelne Teil wird seiner Verwendung entsprechend zugerichtet. Der Spiegelteil wird auf der Fleischseite und der sonstige Teil auf der Narbenseite zugerichtet. Das lohgare Roßleder ist zum größten Teile durch das chromgare Roßleder verdrängt worden.

Die mittlere Zusammensetzung der wichtigsten Oberledersorten ist nach den Untersuchungen VON SCHROEDERs folgende:

	Im ungefetteten Zustande				Im gefetteten Zustande			
	Rindleder	Kipsleder	Kalbleder	Roßleder	Rindleder	Kipsleder	Kalbleder	Roßleder
	in Prozenten				in Prozenten			
Wasser	18,0	18,0	18,0	18,0	14,5	14,5	14,5	13,0
Mineralstoffe	0,6	0,5	0,8	1,1	0,5	0,5	0,5	0,8
Fett	0,8	0,8	0,8	0,8	19,0	18,5	18,5	26,7
Durch Wasser auslaugbar: Gerbstoff	3,5	3,1	4,0	3,1	3,0	2,5	3,5	2,0
Durch Wasser auslaugbar: Nichtgerbstoff	1,8	2,1	1,6	1,8	1,5	2,0	1,5	1,5
Ledersubstanz: Gebundener Gerbstoff	29,0	28,0	29,0	31,0	24,0	23,0	24,0	23,0
Ledersubstanz: Hautsubstanz	46,3	47,5	45,8	44,2	37,5	39,0	37,5	33,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

7. Lackleder. Diese Lederart wird ähnlich wie die Vachetten gegerbt und unterscheidet sich von diesen nicht durch die Gerbung, sondern durch die Zurichtung, bei der die Fleisch- oder Narbenseite mit einem schwarzen oder anders gefärbten Lacke überzogen wird. Hierdurch erhält das Leder nach seiner Fertigstellung eine Oberfläche von außerordentlich hohem Glanze. Das Lackleder ist ein Luxusleder für das feinste Schuhwerk, für Verdecke, Geschirre, Helme u. dgl. Es werden dazu namentlich Kuhleder (Lackkuhleder, Lackvachetten), Roß-, Kalb-, Ziegenleder und auch Spalte verarbeitet. Das Lackieren wird meist auf der Fleischseite, bei den Lackvachetten, wozu man große flache Häute oder gespaltenes Leder verwendet, auf der Narbenseite ausgeführt. In letzterem Falle ist es notwendig, den Narben bis zur Hälfte mit dem Blanchiereisen vorsichtig abzublanchieren. Zur Erzeugung der lackierten Oberfläche werden die Leder auf Tafeln gelegt oder in Rahmen gespannt, mehrmals (im ganzen 2—3mal) mit einem erwärmten Grunde bestrichen, der aus einer Mischung von dickem Leinölfirnis und Kienruß besteht, nach jedem Auftrage im Trockenzimmer bei 28—30° getrocknet und alsdann mit der Hand mit Bimsstein oder auf Lacklederschleifmaschinen abgeschliffen. Sollen die Leder nicht glatt werden, sondern einen beliebigen Narben erhalten, so wird dieser vor dem letzten Grunde mit einer Handrolle oder mit einer Chagriniermaschine eingepreßt. Hierauf wird den Ledern der sog. Schwarzstrich oder Vorlack gegeben. Hierzu werden sie in Rahmen gespannt oder auf Bretter genagelt und mittels Pinsels 2mal mit einem Auftrage versehen, der aus einer mit Terpentinöl oder Benzin verdünnten Mischung des Grundes mit Berlinerblau und Leinölfirnis besteht. Nach jedem Auftrage werden die Leder in einem Trockenzimmer oder in dem Trocken- oder Lackierofen (d. i. ein vor Staub sorgfältig geschütztes Heißluftbad) getrocknet und nach dem letzten Auftrage wieder abgeschliffen. Hieran schließt sich erst das eigentliche Lackieren an, das darin besteht, daß auf das Leder der sog. Blaulack (Berlinerblau und Leinölfirnis) ein- oder zweimal aufgetragen wird. Nach jedem Aufstriche kommen die Leder auf 2 Tage in den Lackierofen und werden daselbst am ersten Tage einer gleichmäßigen Wärme von etwa 50° und am zweiten Tage einer solchen von etwa 60° ausgesetzt. Nach dieser Behandlung hängt man die Leder noch mehrere Stunden ans unmittelbare Sonnenlicht. Die für genarbt bestimmten Leder werden mehrmals pantoffelt, dann ebenso wie die glatten Leder an den Rändern beschnitten und sauber abgerieben. Bei der Herstellung von Lackledern, die anders als schwarz gefärbt sind, ersetzt man den Kienruß und das Berlinerblau durch Mineralfarben, die der gewünschten Farbe entsprechen. Jetzt wird der Lack meist nicht mehr mit der Hand aufgetragen, sondern mit einem Spritzapparat, wie er zum Färben oder zum Abdecken bereits gefärbter Leder dient, aufgespritzt. Während die Lackleder früher zuletzt noch der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt werden mußten, was in der Winterszeit zu Unzuträglichkeiten führte, wird dies jetzt meist durch eine etwa 2stündige Behandlung im Lichte von Quecksilberlampen ersetzt, was sich als sehr wirkungsvoll erwiesen hat (*D. R. P.* 253 309, 284 604, 284 605, 318 062, 334 005).

Zur Herstellung von Lackleder wird jetzt in großem Maßstabe Chromleder verwendet, das stets auf der Narbenseite lackiert wird, u. zw. verwendet man für die einzelnen Aufträge des Grundes Verdünnungen des erwähnten Grundes mit Amylacetat oder Benzin oder mit Lösungen von Kollodium in Amylacetat. Der Lack ist in der beschriebenen Weise zusammengesetzt. Zuweilen benutzt man zur Herstellung von Lackleder sog. Kaltlacke,. die aus Auflösungen von Kollodium in Amylacetat unter Zusatz eines fetten Öles bestehen, um dem auf dem Leder gebildeten Film die Sprödigkeit zu nehmen. Derartige kaltlackierte Leder halten jedoch nicht die Beanspruchungen aus, denen ein Leder bei der Verwendung als Schuhoberleder beim Zwicken oder Tragen ausgesetzt ist.

8. Saffian-, Marokko- und Korduanleder. Saffianleder (nach der Stadt Saffi in Nordafrika, wo sie ursprünglich hergestellt wurden, benannt) sind gefärbte (mit Ausnahme der schwarzen), nicht oder nur sehr mäßig gefettete, glatte, sumachgare Ziegen- oder Schafleder (die Ziegenleder werden gewöhnlich als echte, die Schafleder als unechte Saffiane bezeichnet). Die Marokkoleder (Maroquins) unterscheiden sich von den Saffianen nur durch die schwarze Farbe und die Korduanleder (nach der Stadt Cordova in Spanien benannt) dadurch, daß sie genarbt sind. Die Unterscheidung von Saffian- und Korduanleder wird übrigens jetzt nicht mehr so streng durchgeführt. Diese Lederarten sind ursprünglich ausschließlich im Orient und in den Mittelmeerländern hergestellt worden; gegenwärtig wird ein großer Teil dieser Leder auch noch in diesen Ländern, namentlich in Indien, gegerbt und in Europa gefärbt und zugerichtet. Man gerbt jetzt diese Lederarten bei uns zuweilen mit anderen Gerbemitteln, z. B. mit Eichen-, Fichten- oder Weidenrinde. Die gut reingemachten Blößen werden entweder in einer Reihe von Sumachbrühen vollständig gar gemacht (französisches Verfahren), oder man gerbt sie in schwachen Sumachbrühen an und vollendet die Gerbung durch Walken der Felle im Walkfaß mit einer starken Sumachbrühe (italienisches Verfahren). Das ursprüngliche Verfahren, das in einzelnen Betrieben auch jetzt noch angewendet wird (türkisches Verfahren), besteht darin, daß man jedes einzelne Fell zu einem Sacke, der nur mit einer kleinen Öffnung versehen ist, zusammennäht. Diese Säcke werden mit Sumachbrühe gefüllt, vollständig zugebunden und einem starken Drucke unterworfen, wodurch die gerbstoffhaltige Brühe durch die Blöße hindurchgedrückt wird und ihre Gerbung bewirkt. Zur Erzielung einer vollständigen Gare muß diese Behandlung mehrmals wiederholt werden. Sehr starke Schaffelle werden, besonders in England, als Blößen auf der Spaltmaschine in einen sehr dünnen Narbenspalt (Spaltfell) und den eigentlichen Spalt zerlegt. Jener wird mit Sumach gegerbt und dient zur Herstellung von dünnen Saffianen, besonders für Buchbinderleder, und dieser wird sämischgar gemacht und findet als Putzleder Verwendung. Nach der Gerbung werden die sumachgaren Schaf- und Ziegenfelle sorgfältigst ausgewaschen und im nassen Zustande gefärbt (s. farbiges Oberleder), abgespült, ausgereckt, auf Rahmen gespannt, getrocknet und fertig zugerichtet. Die für Marokkoleder bestimmten Felle werden vor dem Trocknen von der Fleischseite aus schwach mit Degras gefettet. Beim Zurichten werden die Felle zur Erzielung einer gleichmäßigen Stärke gefalzt, blanchiert oder mit besonderen Schleifmaschinen glatt geschliffen. Hierauf werden sie angefeuchtet, auf der Tafel glatt ausgereckt und auf Rahmen gespannt, damit sie beim Trocknen nicht faltig, sondern vollständig glatt werden. Zuletzt werden sie noch mit einem Leim- oder Eiweißglanz versehen und mit Glanzmaschinen geglänzt. Die Korduane erhalten zuvor durch Krispeln einen natürlichen oder durch Chagrinieren mit der Chagriniermaschine einen beliebigen künstlichen Narben. Nach dem Glänzen werden die Leder zur Erzielung großer Weichheit pantoffelt.

9. Besondere Lederarten: Juchten. Das Juchtenleder, auch Juften genannt, ist ein ursprünglich nur in Rußland hergestelltes Oberleder (Rind- oder Kalbleder), das mit Weiden- oder Eichenlohe gegerbt und außer mit den üblichen Fetten zur

Verleihung des eigentümlichen Juchtengeruchs und zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit mit Birkenrindenteer, sog. Juchtenöl, getränkt worden ist.

Außer den bei der Besprechung der verschiedenen Lederarten bereits behandelten Mitteln zur Beschleunigung der Gerbung, die namentlich in einer Bewegung der Haut mit der Gerbebrühe (Faßgerbung) bestehen, sind noch andere vorgeschlagen worden, z. B. Temperaturerhöhung, Luftverdünnung, Kompression, hydrostatischer Druck, Auspressen der Haut, Einwirkung chemischer Mittel und Einwirkung der Elektrizität. Die meisten dieser Verfahren, auf die auch Patente genommen worden sind, werden jedoch nicht im großen angewendet, weswegen von ihrer Aufzählung abgesehen werden soll. Ziemlich häufig wendet man gegenwärtig Zusätze von Magnesiumsulfat zu den Gerbebrühen an, ferner ein Verfahren, bei dem man die gerbfertigen Blößen zunächst auf mehrere Stunden in eine 10%ige Lösung von Natriumthiosulfat einhängt; nach dieser Vorbehandlung können die Blößen ohne weiteres in sehr gerbstoffreiche Gerbebrühen eingehängt werden, ohne daß irgend welche Nachteile beobachtet werden. Auf diese Weise wird die Gerbung wesentlich beschleunigt.

Die verschiedenen Verfahren unter Anwendung des elektrischen Stromes, auf die man ursprünglich sehr große Hoffnungen gesetzt hatte, sind von Fachleuten auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß der elektrische Strom die Gerbung nicht wesentlich beschleunigt, sondern daß bei den verschiedenen Gerbverfahren unter Anwendung von Elektrizität (*D. R. P.* 40884, 41516, 56948, 61482, 63305, 66762, 72053, 99687, 103 051, 107 866, 108 428, 110 771) die Abkürzung der Gerbedauer vor allen Dingen der Bewegung und der sachgemäßen Brühensteigerung zugeschrieben werden muß. Der elektrische Strom ist nach diesen Versuchen zwar nicht ganz ohne Einwirkung auf die Gerbedauer; sie ist aber so gering, daß sie als bedeutungslos anzusehen ist, zumal sie nicht im Einklang mit den dafür aufgewendeten Kosten steht. Die bekanntesten dieser Verfahren sind die von WORMS und BALÉ (*D. R. P.* 41516) und das von GROTH (*D. R. P.* 61482 und 63305). Bei jenem gerbt man die Häute wie bei der Faßgerbung im Walkfaß und leitet gleichzeitig den elektrischen Strom durch die Gerbebrühe. Bei dem GROTHschen Verfahren werden die Blößen in Rahmen gespannt und in die Gerbebrühe eingehängt, durch die ebenfalls ein elektrischer Strom geleitet wird.

Lederbeschwerung. Mitunter werden lohgare Leder, namentlich Sohlleder, Vacheleder und Riemenleder, zur künstlichen Erhöhung des Gewichts mit Stoffen mancherlei Art gefüllt (Lederbeschwerung). Hinsichtlich der Natur der hierzu gewählten Stoffe unterscheidet man solche, die überhaupt nicht oder nur in sehr geringer Menge im ordnungsmäßigen Leder vorhanden sind, und solche, die einen natürlichen Bestandteil des Leders bilden und diesem in Beschwerungsfällen in großer Menge einverleibt worden sind. Zu der ersten Gruppe gehören namentlich zuckerartige Stoffe, wie Stärkezucker, Kartoffelzucker, ferner Magnesiumsulfat, Bariumchlorid und Bariumsulfat, von denen beschwerte Leder zuweilen bis zu 20% enthalten. Beschwerungen mit Kochsalz oder mit Bleisalzen kommen beim lohgaren Leder nur selten vor. Zur zweiten Gruppe der Beschwerungsmittel gehören Wasser, Fett und Gerbstoff. Beschwerungen dieser Art liegen vor, wenn Leder schlecht getrocknet, zu stark gefettet oder bei Schluß der Gerbung mit übermäßig starken Brühen oder sogar mit flüssigen Gerbstoffauszügen im unverdünnten Zustande behandelt worden sind. In den beiden letzten Fällen haben die Leder einen übermäßig hohen Gehalt an auswaschbaren Stoffen.

B. Mineralgerberei.

I. Die Chromgerberei.

Die neueren Chromgerbeverfahren, die wesentlich von den früheren, z. B. von HEINZERLING (*D. R. P.* 5298, 10665, 14769) angegebenen abweichen, haben in der kurzen Zeit ihres Bestehens — seit etwa 1885 — große Umwälzungen in der Lederindustrie hervorgerufen, da die nach diesen Verfahren hergestellten Chromleder für manche Verwendungszwecke andere Lederarten, z. B. das Wichskalbleder und das Kalbkidleder für feineres Schuhoberleder, vollständig verdrängt haben. Man unterscheidet bei der Chromgerbung das Einbadverfahren und das Zweibad-

verfahren. Bei dem ersten behandelt man die Blöße unmittelbar mit der Lösung eines basischen Chromoxydsalzes, im zweiten Falle tränkt man sie zunächst mit einer Chromsäurelösung (durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu Kaliumbichromatlösung erhalten), worauf in einem zweiten Bade die in der Haut befindliche Chromsäure mit einem Reduktionsmittel zu einem basischen Chromoxydsalz reduziert wird. Die Chromsäurelösung wirkt für sich nicht gerbend, sondern kann aus der Haut wieder ausgewaschen werden. Da das Zweibadverfahren umständlicher ist und eine sehr sorgsame Überwachung erfordert, wird es jetzt nur noch wenig angewandt, so daß der allergrößte Teil des Chromleders nach dem Einbadverfahren gegerbt wird.

Einbadverfahren. Zur Herstellung der Brühe geht man meist vom Chromalaun aus, zuweilen auch vom Kaliumbichromat, das in saurer Lösung mit Natriumthiosulfat (Antichlor), Sulfiten oder mit Stärkezucker oder Glycerin oder mit Chromlederabfällen (Falzspänen) reduziert wird. Bei Verwendung von Chromalaun setzt man einer starken Lösung dieses Salzes Soda zu, bis die erforderliche Basizität erreicht ist. Der Grad der Basizität ist von großem Einfluß auf die Gerbwirkung. Je basischer das Chromoxydsalz, desto ausgeprägter der Kolloidcharakter, desto geringer also sein Diffusionsvermögen, desto bedeutender seine Ausflockbarkeit und desto reichlicher daher seine Aufnahme durch die Haut. Man verwendet meist eine Brühe, deren Chromsalz der Formel $Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$ entspricht oder dieser nahe kommt. Die Basizität drückt man zweckmäßig durch das Verhältnis $Cr_2O_3 : SO_3$ aus, wobei man $Cr_2O_3 = 100$ setzt. Dieses Verhältnis ist bei den 3 Chromoxydsalzen folgendes:

Bei $Cr_2(SO_4)_3$ 100 : 157,9; bei $Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$ 100 : 105,3; bei $Cr_2(OH)_4SO_4$ 100 : 52,6.

Für die Basizität der Chromoxydsalze hat man ferner noch folgende Ausdrucksweisen:

1. Die Basizitätszahl in Prozenten nach SCHORLEMMER gibt die an *OH* gebundenen Valenzen in Prozenten der Gesamtvalenzen des Chroms an. $Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$ hat demnach eine Basizität von 33% nach SCHORLEMMER.

2. Die Basizität in Zwölfteln (nach FREIBERG) teilt die Gesamtvalenzen des Chroms in 12 Tl. und gibt die an *OH* gebundenen Valenzen in Zwölfteln der Gesamtvalenzen des Chroms an. Neutrales schwefelsaures Chromoxyd ist $^0/_{12}$ und Chromoxydhydrat ist $^{12}/_{12}$ basisch.

3. Die Basizität nach dem Verhältnis $Cr : SO_4 = 52 : x$ gibt die an 52 *g* *Cr* gebundene Säuremenge in *g* SO_4 ausgedrückt an (im neutralen schwefelsauren Chromoxyd 144).

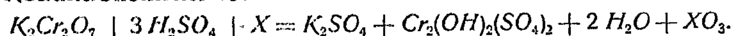
Wie sich aus der Gleichung:



$$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24\,H_2O + Na_2CO_3 = Cr_2(OH)_2(SO_4)_2 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 23\,H_2O + CO_2$$

ergibt, muß man auf 100 *kg* Chromalaun 10,6 *kg* calcinierte Soda bzw. 28,6 *kg* Krystallsoda zusetzen, um die Basizität 100 : 105,3 zu erreichen.

Geht man zur Herstellung der Chrombrühe für das Einbadverfahren vom Bichromat aus, so legt man am besten folgende Gleichung zugrunde, bei der *X* irgend ein Reduktionsmittel ist:



$$K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 + X = K_2SO_4 + Cr_2(OH)_2(SO_4)_2 + 2\,H_2O + XO_3.$$

Setzt man die Atomgewichte in diese Gleichung ein, so ergibt sich für das Bichromat und die Schwefelsäure ein Gewichtsverhältnis von 1 : 1. Als Reduktionsmittel können die bereits erwähnten Stoffe verwendet werden. Als Beispiele dienen folgende Vorschriften:

1. Zu einer Lösung von 100 *kg* Kaliumbichromat in 500 *l* Wasser setzt man vorsichtig 90 *kg* *konz.* Schwefelsäure und läßt in die noch heiße Lösung sehr langsam eine Lösung von 150 *kg* Antichlor in 200 *kg* Wasser fließen. Der Endpunkt der Reduktion ist durch die reine grüne Farbe der Lösung und dadurch erkennbar, daß einige Tropfen der Lösung, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak heiß gefällt, ein farbloses, aber nicht gelbes Filtrat geben müssen. Ein Überschuß von

Antichlor ist zu vermeiden, weil er die Bildung eines zu basischen Salzes und außerdem Schwefelabscheidung zur Folge hat.

2. Eine Lösung von 100 *kg* Kaliumbichromat in 500 *l* Wasser wird mit 200 *kg* *konz.* Salzsäure versetzt und durch allmählichen Zusatz von 120 *kg* Stärkezucker in der Hitze reduziert.

Statt des Kaliumbichromats können auch entsprechende Mengen des Natriumsalzes verwendet werden. In manchen Betrieben gerbt man statt mit dem basischen Chromsulfat mit dem basischen Chromchlorid. Die chemische Technik stellt jetzt auch fertige Chromgerbextrakte unter verschiedenen Bezeichnungen (s. S. 693) her.

Wesen des Einbadverfahrens (*Gerber* **34**, 334 [1908]; **35** 30, 45 [1909]; *Collegium* **1908**, 337; **1920**, 416, 479; **1921**, 127; **1923**, 95; **1925**, 190, 200; **1926**, 41, 349; **1927**, 86, 505; **1928**, 49, 72, 389, 554). In jeder basischen Chromoxydsalzlösung, wie sie für Chromgerbzwecke dient, sind ein mehr oder weniger kolloidgelöstes basisches Chromsalz und freie Mineralsäure als durch Hydrolyse entstehende Stoffe vorhanden. Die Blöße nimmt beide auf, aber in verschiedener Weise. Die Säure wird schnell und umkehrbar aufgenommen, wobei ein Zusatz von Salz die Schwellung zu hemmen hat. Die Aufnahme des basischen Anteils geht allmählich, aber im Anfang doch schneller vor sich als im weiteren Verlauf der Gerbung. An der Faser erleidet der basische Anteil eine Zustandsänderung (Sol⟶Gel), wodurch der Vorgang nicht mehr umkehrbar wird. Durch Entziehung der hydrolytischen Spaltungsstoffe wird in der zurückbleibenden Brühe das Fortschreiten der Hydrolyse begünstigt, so daß auch die Säureaufnahme stetig, wenn auch stark abnehmend sein wird. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung nimmt die Basizität der Gerbbrühe durch reichliche Entziehung von Säure anfangs zu und dann durch Entziehung des basischen Anteils allmählich wieder ab.

Ausführung. Die Gerbung beginnt zunächst in schwachen, meist bereits gebrauchten Chrombrühen und wird durch stufenweises Verstärken und unter Erhöhung der Basizität gegen das Ende der Gerbung zu Ende geführt. Man hängt hierbei die Blößen entweder in Gefäße ein (bei schweren Ledersorten) oder haspelt sie im Haspel oder gerbt sie im Walkfaß. Die Gerbung geht sehr schnell vonstatten, so daß die stärksten Häute beim Einhängen in einigen Tagen durchgegerbt sind. Bei schwachen Fellen und bei gleichzeitiger Bewegung nimmt die Gerbung nur einige Stunden in Anspruch. Die vollständige Durchgerbung wird daran erkannt, daß das Leder beim Anschneiden an den stärksten Stellen auf der ganzen Fläche des Schnittes eine gleichmäßig blaugrüne Farbe hat und daß ein Stückchen des Leders mehrere Minuten in kochendem Wasser verbleiben kann, ohne zu schrumpfen.

Zweibadverfahren. Wesen und Ausführung (*Gerber* **34**, 334 [1908]; **35**, 40, 45 [1909]; *Collegium* **1908**, 342; **1912**, 461). Bei diesem Verfahren wird die Gerbung in zwei vollständig getrennten Bädern ausgeführt. Das erste Bad besteht aus einer meist mit Salzsäure, seltener mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat. Das Verhältnis der beiden zueinander und zum Blößengewicht richtet sich nach der zu gerbenden Ledersorte und nach der Vorbehandlung der Blöße. Sehr häufig erhält diese vorher einen Pökel oder Pickel, d. i. ein Bad, das meist aus Kochsalz und Schwefelsäure besteht (gewöhnlich auf 100 *l* Wasser 10 *kg* Kochsalz und 1 *kg* Schwefelsäure), wobei die Schwefelsäure auch durch organische Säuren, in der Regel Ameisensäure, oder durch Alaun ersetzt werden kann. Da die Blöße aus dem Pökel beträchtliche Mengen von Salz und Säure aufnimmt, so kann die Säuremenge des ersten Bades bei gepökelten Blößen niedriger gewählt werden. Für ungepökelte Blößen verwendet man, auf Blößengewicht berechnet, meist 5% Kaliumbichromat und $2^1/_2$% Salzsäure oder nach Eitner 4% Bichromat und 6% Salzsäure; andere nehmen sogar 10% Bichromat mit wechselnden Mengen Salzsäure. Das erste Bad, das meist im Faß oder Haspel gegeben wird, soll so lange dauern, bis die Blöße an den stärksten Stellen durch und durch gelb gefärbt ist. Hierzu sind mehrere Stunden, bei dicken Häuten mehrere Tage erforderlich. Man läßt die Blößen einige Stunden vor Licht möglichst geschützt liegen und bringt sie dann ins zweite Bad (Reduktionsbad). Von den vielen hierfür vorgeschlagenen Reduktionsmitteln (Natriumthiosulfat, Natriumbisulfit, Natriumsulfit, Natriumnitrit, Eisenvitriol, Zinnchlorür, Wasserstoffsuperoxyd) wird in der Gerberei nur das Thiosulfat (Antichlor), zuweilen auch das Natriumbisulfit herangezogen.

Das Reduktionsbad wird meist im Walkfaß durchgeführt. Zur Reduktion werden 8—15% Thiosulfat und 4—10% Salzsäure vom Blößengewicht verwendet, u. zw. wird entweder das Gemisch der Lösungen dieser beiden Stoffe schnell zu den chromierten Blößen gebracht, oder es werden Thiosulfatlösung und Salzsäure abwechselnd in kleineren Mengen durch die hohle Achse des Walkfasses zugegeben. Nach beendigter Reduktion, die je nach der Stärke der Leder einige Stunden bis höchstens einen Tag in Anspruch nimmt, wird ein Überschuß von Thiosulfat zugefügt, um etwaige überschüssige Säure zu neutralisieren, die aufgenommenen Chromsalze noch basischer zu machen und die Schwefelabscheidung im Innern des Leders zu vergrößern.

Nachbehandlung. Die Einbadleder und die Zweibadleder werden nach beendigter Gerbung in gleicher Weise behandelt. Zunächst werden sie im Walkfaß gut mit Wasser ausgewaschen und dann zur Bildung eines noch basischeren Chromsalzes auf der Lederfaser ebenfalls im Walkfaß „neutralisiert" oder „entsäuert", wozu meist Borax (etwa 2—3% vom Blößengewicht), Natriumphosphat, Wasserglas oder ein Gemisch von Ammonsulfat mit Soda verwendet wird. Nach dieser Behandlung erfolgt ein nochmaliges gründliches Auswaschen mit Wasser im Walkfaß. Die sich daran anschließende Zurichtung richtet sich nach der Art des herzustellenden Leders. Die Chromgerbung wird vorzugsweise zur Herstellung von Maschinenriemen- und Schlagriemenleder und von feineren Schuhoberledern, von Ledern für Buchbinder- und Täschnereizwecke (Kalb-, Ziegen- und Schafleder), zur Herstellung von Leder für Sportsohlen, für verschiedene technische Zwecke, für Lackleder u. dgl. angewendet. Die Fettung von Chromleder für Riemenleder und für technische Zwecke erfolgt in gleicher Weise wie die von lohgarem Leder, die von Chromleder für feines Schuhleder und andere Verwendungen dagegen durch Einwalken einer Fettemulsion (Fettbrühe oder Fettlicker) im Walkfaß bei etwa 40—50°. Vor und nach dem Fetten werden die Leder auf der Tafel oder besser mit der Maschine (Abb. 632) ausgereckt und dann zur Egalisierung der Fleischseite mit der Maschine (Abb. 633) gefalzt. Zur Herstellung der Fettbrühen wird gewöhnlich ein kältebeständiges Öl (Klauenöl, Knochenöl, Ricinusöl) oder Degras mit einer neutralen Seife (Marseiller Seife) und Soda oder Pottasche emulgiert. Diese Öle werden jetzt meist durch wasserlösliche (sulfonierte) Öle ersetzt, bei deren Verwendung der Zusatz von Seife und Alkalicarbonat unterbleiben kann. Nach dem Fetten werden die Leder wiederum ausgereckt, gefärbt und dann getrocknet, wobei sie meist auf Rahmen gespannt werden. Nach einer mehrtägigen Lagerung werden sie in feuchte Sägespäne gelegt und, nachdem sie den richtigen Feuchtigkeitsgehalt

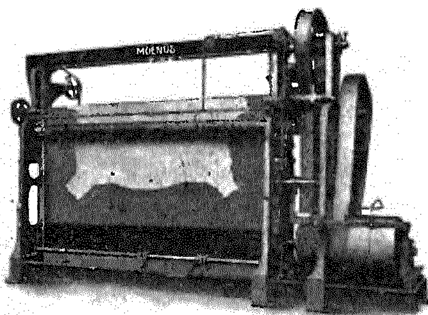


Abb. 332. Ausreckmaschine von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

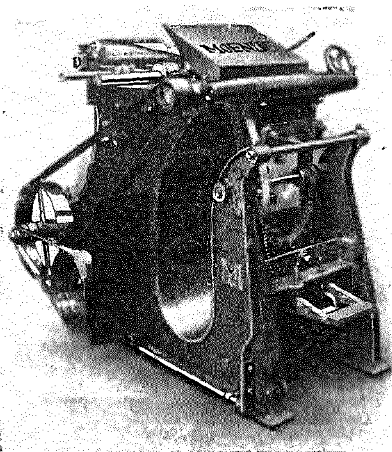


Abb. 333. Falzmaschine von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

angenommen haben, auf der Stollmaschine (Abb. 334) gestollt, wodurch sie erst die erforderliche Weichheit erlangen. Die weitere Zurichtung ist dann fast genau die gleiche wie bei dem lohgaren Oberleder. Unter Boxkalbleder, das eine bedeutende Rolle spielt, versteht man ein schwarzes oder anders gefärbtes, auf der Narbenseite zugerichtetes Chromkalbleder, das namentlich als feines Schuhoberleder verwendet wird.

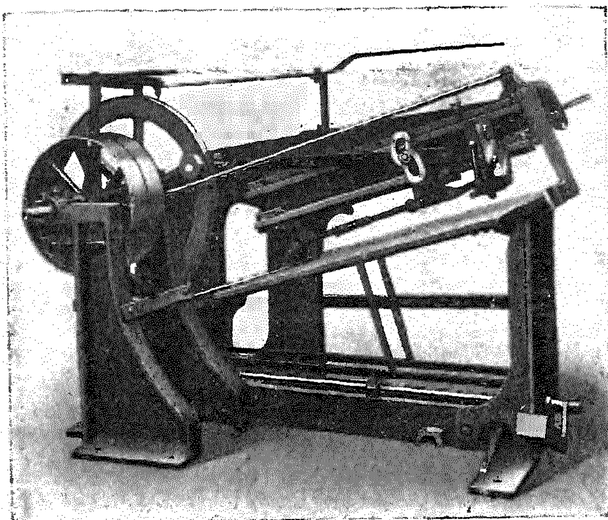


Abb. 334. Stollmaschine von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

Das Chromleder, das sich für die genannten Zwecke sehr gut eingeführt hat, unterscheidet sich in mehrfacher Beziehung vorteilhaft vom lohgaren Leder. Es hat bei sachgemäßer Herstellung eine große Reißfestigkeit, dabei aber auch eine größere Dehnbarkeit, ist besonders widerstandsfähig gegenüber hohen Hitzegraden, auch bei Gegenwart von Wasser, weswegen es sich namentlich für manche technische Zwecke bewährt, bei denen es derartigen Beanspruchungen ausgesetzt ist. Chromleder kann längere Zeit mit Wasser gekocht werden, ohne daß es Leim bildet oder sich sonst merklich verändert. Das Chromleder hat aber die Nachteile, daß es bei der Verwendung für Schuhsohlen zu einem Gleiten auf nassem Fußboden führt und daß es bei der Verwendung als kräftigeres Oberleder meist ein Brennen oder ein Kältegefühl hervorruft, weswegen es sich mehr für feineres Schuhwerk eignet. Der Chromoxydgehalt des Chromleders beträgt meist 2–4%.

II. Die Weißgerberei.

Die Weißgerberei verwendet als Gerbemittel Kochsalz, Alaun, an dessen Stelle auch schwefelsaure Tonerde treten kann, Mehl und Eidotter. Je nachdem nur einzelne dieser Stoffe oder sämtliche zum Gerben herangezogen werden, und je nach der Art der zu gerbenden Felle läßt sich die Weißgerberei wieder einteilen in die gewöhnliche, in die ungarische Weißgerberei, Pelzgerberei, Glacégerberei und Kidgerberei.

Wesen der Weißgerberei. Die in der Weißgerberei sich abspielenden Vorgänge sind von KNAPP und REIMER (*Dinglers polytechn. Journ.* **181**, 311 [1866]; **205**, 253, 353, 457 [1872]) untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Forschungen sind im wesentlichen folgende: Alaun hat für sich allein keine gerbenden Eigenschaften (er wird wohl von der Blöße aufgenommen, liefert aber kein brauchbares Leder), sondern nur in Verbindung mit Kochsalz. Hierbei wird der Alaun in seine Bestandteile gespalten, von denen nur die schwefelsaure Tonerde aufgenommen wird. Aus diesem Grunde kann der Alaun durch die schwefelsaure Tonerde ersetzt werden. Bei Gegenwart von viel Kochsalz und bei Blößen, die ungenügend entkalkt sind, wird die schwefelsaure Tonerde in freie Schwefelsäure und basisches Tonerdesalz zerlegt, von denen jene in der Gerbflüssigkeit verbleibt bzw. von dem Kalk neutralisiert wird, während dieses von der Hautfaser aufgenommen wird. Das Eidotter wirkt durch seinen Fett- und Eiweißgehalt. Das Fett (Eieröl) ist in dem Eidotter in dem günstigen Zustande einer außerordentlich feinen Verteilung vorhanden, die dadurch hervorgerufen ist, daß diese kleinsten Fettteilchen von Eiweißhüllen umgeben sind, die ihr Zusammenfließen verhindern. Infolge dieser günstigen Verteilung hat das Eieröl die Eigenschaft, dem Leder einen hohen Grad von Weichheit, Milde und Zügigkeit zu erteilen. Das Eiweiß des Eidotters gibt mit dem Alaun einen sehr feinen Niederschlag, der bei der Gerbung von der Blöße aufgenommen wird. Beim Mehl ist der Hauptbestandteil, das Stärkemehl, fast ohne Wirkung, wenigstens unmittelbar, und nur der Kleber von Bedeutung. Der Niederschlag von Kleber und Alaun, der ebenfalls von den Blößen aufgenommen

wird, macht das Leder voll und griffig. Das Stärkemehl dient nur dazu, die kleinsten Teile des Alaun-Kleber-Niederschlages vor dem Zusammenballen zu schützen.

Das weißgare Leder ist nach dem Gerben und Trocknen hornartig steif. Den hohen Grad von Weichheit und Geschmeidigkeit, der dem fertigen Leder, besonders dem Glacéleder, eigen ist, erlangt es erst durch die mechanische Bearbeitung beim Zurichten, namentlich durch das Stollen, das ursprünglich mit dem Stollmond mit der Hand ausgeführt wurde, während man jetzt Stollmaschinen (Abb. 334) dazu verwendet. Beim Bearbeiten mit dem Stollmond (Abb. 335), der an einem senkrecht stehenden Brett (Stollpfahl) angeschraubt ist und eine äußere, halbscharf geschliffene Kante hat, werden die Felle wiederholt mit der Fleischseite über die äußere Kante hinweggezogen, wodurch sie auseinandergereckt und dadurch weich und geschmeidig werden. Das weißgare Leder ist wenig widerstandsfähig gegenüber Wasser. Beim Feuchtwerden und nachherigen Trocknen verliert es wieder die Weichheit. Durch Behandeln mit Wasser lassen sich die gerbenden Bestandteile zum größten Teile wieder entfernen, wodurch Entgerbung eintritt.



Abb. 335. Stollmond.

Die gewöhnliche Weißgerberei, die als Gerbstoffe lediglich Alaun und Kochsalz benutzt, wird jetzt nur noch in geringem Umfange betrieben, weil das weißgare Leder meist durch lohgares und chromgares Leder ersetzt worden ist. Man gerbt nach diesem Verfahren namentlich Schaf- und Ziegenfelle (als Schuhfutterleder und für ähnliche Zwecke), seltener Kalbfelle und Rindhäute (letztere für Geschirrleder). Die Häute und Felle werden in der früher beschriebenen Weise geweicht, im Kalkäscher geäschert (Schaffelle werden zur Schonung der Wolle meist auf der Fleischseite angeschwödet), enthaart, gut reingemacht und mit Kleienbeize gebeizt. Die Gerbung wird ausgeführt, indem man die Blößen entweder mit einer Alaun-Kochsalz-Mischung (auf 100 Tl. Alaun 25—35 Tl. Kochsalz) oder mit einer starken Lösung dieses Gemisches auf der Fleischseite oder Fleisch- und Narbenseite einreibt, einige Tage liegen läßt und bei starken Häuten dies mehrmals wiederholt, oder indem man sie in eine lauwarme Lösung von Alaun und Kochsalz mehrere Tage einhängt. Man rechnet auf 100 *kg* Alaun 25—35 *kg* Kochsalz, die in 1000 *l* Wasser zu lösen sind. Die Leder werden nach erfolgter Gare getrocknet, durch Einlegen in feuchte Sägespäne schwach angefeuchtet und durch Stollen zugerichtet. Damit die Fleischseite frei von groben Fasern ist, wird sie mit dem Schlichtmond geschlichtet und, falls sie ganz glatt sein soll, mit Bimsstein glatt geschliffen. Zum Schlichten wird die Haut in den Schlichtrahmen eingeklemmt und auf der Fleischseite mit dem Schlichtmond, der dem Stollmond gleicht, aber mit der Hand bedient wird, bearbeitet.

Ungarische Weißgerberei. Man verwendet hierbei kräftige Häute, bei denen die Haare entweder durch Abrasieren mit einem scharfen Messer oder nach einem der üblichen Enthaarungsverfahren entfernt werden. An die Gerbung und Zurichtung, die wie bei der gewöhnlichen Weißgerberei ausgeführt wird, schließt sich das Einbrennen mit geschmolzenem Talg an. Diese gefetteten Weißgarleder, die nur noch wenig hergestellt werden, dienen namentlich für Sattler- und Riemerarbeiten.

Pelz- oder Rauhwarengerberei. Bei diesem Zweige der Gerberei, der die Felle der verschiedensten Tiere, besonders der sog. Pelztiere, für die Kürschnerei verarbeitet, ist auf vollständige Erhaltung und Schonung der Behaarung der größte Wert zu legen. Die Gerbüng erfolgt entweder mit Alaun und Kochsalz oder mit Kochsalz bei Gegenwart von organischen Säuren (Milchsäure und auch Essigsäure), die sich durch saure Gärung von Kleie gebildet haben (diese letztere Art der Gerbung wird als Schrotbeize bezeichnet). Die Felle werden beim Einarbeiten so kurz wie möglich geweicht, zum Entfernen von Fleisch und zum Erweichen auf dem

Baum geschabt und dann auf der Fleischseite entweder mit Alaun und Kochsalz oder, wie es meist geschieht, mit Kochsalz und Gerstenschrot oder Weizenkleie eingerieben. Die mit der Fleischseite nach innen zusammengelegten und gerollten Felle werden in Gefäße eingeschichtet und entweder in diesem Zustande liegen gelassen oder mit Kochsalzlösung übergossen. Zur Vermeidung der Selbsterwärmung müssen die Felle mehrmals umgelegt werden. Nach 8—14 Tagen ist die Gerbung beendet. Zur Abkürzung der Gerbedauer verwendet man jetzt meist die sog. Schnellbeize, wobei die in gleicher Weise vorbereiteten Felle mit einer 10—12%igen Kochsalzlösung bestrichen werden, die auf 1 *l* einen Zusatz von 5—20 cm^3 Schwefelsäure erhalten hat. Die Gerbung nimmt bei dieser Schnellbeize nur 2—3 Tage in Anspruch. Das Trocknen und Zurichten erfolgt wie bei der gewöhnlichen Weißgerberei.

Die Glacégerberei, die vorzugsweise Lamm- und Zickelfelle, ferner auch Fohlen- und Hundefelle für Handschuhleder verarbeitet, bedient sich des Alauns, Kochsalzes, des Mehles und des Eidotters als Gerbemittel. Bei der Herstellung von Glacéleder, das zuweilen auch die Bezeichnungen Erlanger oder Brüsseler Leder führt, ist sowohl auf die Vorarbeiten als auch auf die Gerbung und Zurichtung die größte Sorgfalt zu verwenden, weil man an diese Lederart sehr hohe Anforderungen hinsichtlich der Weichheit und Dehnbarkeit stellt. Felle älterer Tiere liefern schlechtes Glacéleder. Die gut geweichten Felle werden zur Haarlockerung entweder in den Kalkäscher gebracht oder zur Schonung der Wolle mit Kalk oder Giftschwöde auf der Fleischseite angeschwödet. Nach dem Enthaaren ist durch reichliches Wässern und durch Beizen der Kalk gut zu entfernen. Die Gare oder Nahrung, d. i. das Gemisch der Gerbemittel mit Wasser, wird hergestellt, indem man Alaun und Kochsalz in heißem Wasser löst und die Eidotter und das Mehl mit der auf etwa 40° abgekühlten Lösung zu einem vollständig gleichmäßigen, dünnen Brei verarbeitet. Man rechnet auf 100 Stück mittelgroße Lammfelle im Durchschnitt 6 *kg* Mehl, 60 Stück Eidotter (entspricht 1 *l* Faßeier), 5 *kg* Alaun, 1,5 *kg* Kochsalz und 40 *l* Wasser. Ursprünglich wurden die gerbfertigen Blößen in diese Gare geworfen und in dieser so lange mit den Händen oder Füßen bearbeitet, bis sie fast vollständig aufgesogen war. Jetzt wird die Gare meist in kleinen Walkfässern oder in Walkwürfeln, auch Turbulenten genannt, eingewalkt. Es sind dies würfelförmige, hölzerne Gefäße, die an 2 Ecken mit Zapfen an einem Bock aufgehängt und durch ein Vorgelege in Bewegung gesetzt werden können. Das Einwalken dauert etwa $^1/_2$—1^h.

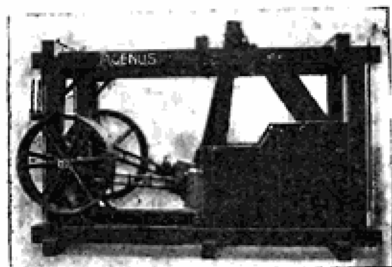


Abb. 336. Kurbelwalke von MOENUS A.-G., Frankfurt a. M.

Nach dem Garmachen bleiben die Felle $^1/_2$—1 Tag liegen. Sie werden dann mit hölzernen Stampfen einige Minuten bearbeitet und hierauf getrocknet, was möglichst schnell — in etwa 1—2 Tagen — bei nicht zu hohen Wärmegraden erfolgen soll. Die Zurichtung des Glacéleders wird nicht unmittelbar nach dem Trocknen, sondern möglichst erst nach einer Lagerung von einigen Wochen oder Monaten vorgenommen. Es werden die Felle hierzu zunächst durch kurzes Eintauchen in Wasser schwach eingeweicht und auf einige Stunden in Kisten gepackt und zugedeckt, damit sie sich ganz gleichmäßig mit Feuchtigkeit durchtränken. Hierauf erfolgt das Erweichen der Felle durch Stampfen in einer Kurbelwalke (Abb. 336) oder durch Bearbeiten mit den Füßen auf einer Trethorde und dann das Stollen, wobei die Felle mehrmals nach allen Richtungen über die stumpfrund geschliffene Stollklinge des Stollpfahls gezogen werden. Hierdurch erlangen die Felle schon einen hohen Grad von Weichheit und Dehnbarkeit, ferner kommt die weiße Farbe richtig zum Vorschein, und außerdem wird die nicht ins Leder eingezogene, auf der Fleischseite sitzende Gare

entfernt. Das abfallende Mehl, Stollmehl genannt, wird als Viehfutter, Weberschlichte u. dgl. verwendet. Nachdem die Felle durch Hängen an der Luft den größten Teil ihrer Feuchtigkeit wieder verloren haben, werden sie auf der scharfen Klinge des Stollpfahls gestollt („überlassen"), wobei die stärkeren Teile auch egalisiert werden. Man bezeichnet diese sämtlichen Arbeiten, die jetzt meist mit Spezialmaschinen ausgeführt werden, als das „Weißzurichten". Sollen die Leder weiß bleiben, so müssen sie noch bei grellem Sonnenlicht an der Luft gebleicht werden. Die meisten Glacéleder werden gefärbt. Hierzu werden sie zunächst „broschiert", d. h. der Überschuß an Alaun u. s. w. wird durch Auswässern entfernt. Hierbei werden die Felle entweder in Gefäßen mit den Händen oder Füßen oder in den Broschierfässern, die wie die Walkwürfel beschaffen sind, mit lauwarmem Wasser ausgewaschen. Die Felle erhalten hierauf eine Nachgare, indem sie mit einer Eidotteremulsion, bestehend aus Wasser, Kochsalz und Eidottern (also ohne Alaun und Mehl), einige Zeit geknetet werden. Sollen die Glacéleder auf der Fleischseite gefärbt werden, so muß diese vor dem Broschieren mit Bimsstein oder mit besonderen Schleifmaschinen vollständig glatt geschliffen werden. Nach der Nachgare erfolgt im nassen Zustande das Färben, das zum größten Teil noch mit Holzfarben und durch Fixieren mit Metallsalzen, sog. Nachdunkler oder Tourners (Alaun, Zinkvitriol, Kupfervitriol, Eisenvitriol), ausgeführt wird, da sich die Teerfarben hierfür weniger gut bewährt haben. Diese werden nur zum Abtönen der mit Holzfarben erzeugten Farben, namentlich zur Erzeugung recht feuriger Farbentöne, herangezogen. Das Färben und Fixieren erfolgt auf der Tafel mit der Bürste oder mit besonderen Färbemaschinen, wobei nur die eine Seite gefärbt wird, während die andere weiß bleibt, oder im Walkfaß, wobei beide Seiten gefärbt werden. Dem Färben geht immer ein Beizen voraus, wobei die Felle ursprünglich mit menschlichem Urin, der in Gärung übergegangen ist, ebenfalls auf der Tafel ausgebürstet werden. Diese Urinbeize wird jetzt vielfach durch Kunstbeizen, z. B. mit Urigen, ersetzt, deren hauptsächlichster Bestandteil meist Ammoncarbonat ist. Nach dem Fixieren werden die Felle mit Wasser abgespült, ausgereckt und in ähnlicher Weise wie die weißen Felle zugerichtet (das sog. „Buntzurichten"), da durch das Broschieren die erste Zurichtung wieder verlorengegangen ist. Die auf der Fleischseite gefärbten Felle, die mit dieser Seite nach außen getragen werden, heißen Chairleder, Dänisch- oder Schwedischleder (Suède). Recht kräftige Glacéleder, die durch die ganze Stärke des Leders durchgefärbt sind, heißen Nappaleder.

Die Kidgerberei, die durch die Chromgerberei vollständig verdrängt worden ist, unterscheidet sich von der Glacégerberei nur hinsichtlich der zu gerbenden Fellart und der Verwendung des fertigen Leders. Man verarbeitete namentlich Kalb- und Ziegenfelle, zuweilen auch Schaffelle, und verwendete das Kidleder als Oberleder für Schuhzwecke.

III. Eisengerberei.

Nachdem in den letzten Jahren mehrere neuere Eisengerbverfahren ausgearbeitet worden sind, scheint die Eisengerbung in einen neuen Abschnitt ihrer Entwicklung gelangt zu sein, so daß Aussicht dafür vorhanden ist, daß sie sich in ähnlicher Weise weiter entwickeln wird, wie dies die Chromgerbung seit etwa 45 Jahren getan hat. Die verschiedenen in der Patentliteratur niedergelegten Verfahren zum Gerben mit Eisensalzen sind unter Gerbstoffe, künstliche, Bd. V, 684, beschrieben. Hingewiesen sei hier besonders auf die *D. R. P.* 314 487 und 314 885 von W. Mensing und 319 705 und 319 859 von M., E. und R. Stecher, deren Wesen darin besteht, daß die Gerbung mit Ferrisalzen bei Gegenwart eines Überschusses von Oxydationsmitteln (Chloraten) ausgeführt wird, gegebenenfalls in Verbindung mit pflanzlichen Gerbstoffauszügen oder mit ihren Ersatzstoffen (z. B. Zellstoffauszug). Hierbei werden zähe und lagerbeständige Eisenleder erhalten. Diese Gerbverfahren werden übrigens in einem größeren Gerbereibetriebe bei Unterleder mit Erfolg durchgeführt.

IV. Kombinationsgerbungen.

Vgl. hierzu *Gerber* **1895**, 511; **1896**, 512—535. Die Verfahren der Loh- und Mineralgerberei werden in der verschiedensten Weise miteinander verbunden und als Kombinationsgerbungen angewendet. Man verwendet hierbei die verschiedenen Gerbemittel entweder gleichzeitig oder nacheinander. Auf diese Weise wird es ermöglicht, die günstigen Eigenschaften, die den nach den einzelnen Gerbverfahren erzeugten Ledern eigen sind, bei einer Lederart vereinigt hervorzubringen. Am häufigsten wird die pflanzliche Gerbung mit der Mineralgerbung verbunden, u. zw. sowohl mit der Alaun- und Glacégerbung als auch mit der Chromgerbung, ferner auch die verschiedenen Mineralgerbungen untereinander.

Bei der Verbindung der pflanzlichen Gerbung mit der Weißgerbung, aus der die braunen Alaunleder hervorgehen, werden die Blößen in pflanzlichen Gerbebrühen angegerbt, dann mit Alaun und Kochsalz weißgar gemacht und schließlich meist noch gefettet. Ein in dieser Weise hergestelltes Leder dient namentlich für Näh-, Binde-, Peitschen- und Schlagriemen, ferner auch für Treibriemen. Die Verbindung der pflanzlichen Gerbung mit der Alaungerbung findet seit einer Reihe von Jahren auch für die Herstellung von Oberleder, namentlich in Amerika, Verwendung. Eine derartige Gerbung wurde zuerst für die Verarbeitung der Ziegenfelle für Marokkoleder benutzt, und die so erhaltenen Leder wurden als Dongolaleder bezeichnet. Wegen der guten Eigenschaften dieser Leder werden auch Kalb- und Schaffelle, ferner Rindhäute, Kipse und Roßhäute zur Herstellung dieser Dongolaleder benutzt.

Die pflanzliche Gerbung wird in neuerer Zeit auch viel mit der Chromgerbung verbunden. Eine solche Gerbung dient unter anderm zur Herstellung des sog. Semichromleders. Hierfür werden die aus Ostindien zu uns kommenden, pflanzlich gegerbten Schaf- und Ziegenfelle oder auch lohgare Kalbfelle, Kipse, Rindhäute oder Spalte dieser Felle und Häute zur teilweisen Entziehung des pflanzlichen Gerbstoffs mit verdünnten Lösungen von Soda oder noch besser Borax behandelt und dann chromgar gemacht. Auch das einen samtartigen Griff zeigende Samt- oder Velvetleder, bei dem die hyaline Schicht des Narbens abgeschliffen wird, gerbt man gewöhnlich in dieser Weise.

In neuerer Zeit werden Lamm- und Zickelfelle durch eine Verbindung der Chromgerbung mit der Glacégerbung gegerbt. Während bei der eigentlichen Glacégerbung die Felle mit Alaun und Kochsalz und mit dem Mehl und Eidotter in der sog. Nahrung zugleich behandelt werden, müssen bei Chromleder die Chromgerbung und die Behandlung mit Mehl und Eidotter getrennt erfolgen. Vielfach wird erst die übliche Glacégerbung vorgenommen und dann nach dem Einbadverfahren nachgegerbt, um auf diese Weise waschbare Leder zu erhalten, also Glacéleder, die das Waschen unbeschadet vertragen.

C. Sämischgerberei.

Die Umwandlung der Blöße in Leder wird in der Sämischgerberei dadurch erreicht, daß die Blößen wiederholt mit Tran gewalkt und alsdann der oxydierenden Wirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden. Es erfolgt hierbei eine chemische Veränderung des Trans, u. zw. vermutlich derart, daß die an das Glycerin gebundenen ungesättigten Fettsäuren abgespalten und durch Oxydation in Oxyfettsäuren übergeführt werden, die sich auf den Hautfasern niederschlagen und dabei ihre Gerbung bewirken. Das auf diese Art gegerbte, als Sämisch- oder Waschleder bezeichnete Leder ist sehr widerstandsfähig gegen Wasser und läßt sich gut mit Wasser oder Seife reinigen, ohne daß es hierdurch verändert wird. Fettlösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, lösen nur einen geringen Teil des Gerbemittels, ohne daß hierbei eine Entgerbung eintritt. Das sämischgare Leder

unterscheidet sich von den übrigen Lederarten durch seine wollige Beschaffenheit, Weichheit und Dauerhaftigkeit. Man verarbeitet namentlich schwache Rindhäute, Kalbfelle, Schaf- und Ziegenfelle, Hirsch-, Reh-, Gemsen- und Renntierfelle, ferner die Spalte von verschiedenen Rohfellsorten zu Sämischleder und verwendet es vorzugsweise für Handschuhe, Bandagen, Reithosen, Putzleder u. dgl.

Die Sämischgerberei wird jetzt bei weitem nicht mehr in dem Umfange betrieben wie früher, als das Waschleder noch in großen Mengen zur Herstellung von Kleidungsstücken diente. Die Vorbereitung der Häute und Felle ist ähnlich wie in der Oberledergerberei. Die Felle werden geweicht, im Kalkäscher kräftig geäschert und dann gehaart, woran sich das Entfernen des Narbens anschließt. Diese Arbeit muß ausgeführt werden, damit das Fett beim Einwalken leicht und vollständig in die Haut eindringen kann und das Leder nach der Gerbung genügend weich ausfällt. Der Narben wird mit dem Schabmesser abgestoßen. Hierauf kommen die Felle nochmals auf mehrere Tage in den Äscher, werden dann vom Fleisch und von der Unterhaut durch Schaben oder Scheren befreit. Dann legt man die Felle 1—2 Tage in einen ganz frisch gestellten Äscher, damit noch eine möglichst starke Lockerung des Hautgefüges eintritt, wässert sie und beizt sie mit einer Kleienbeize. Man wässert sie nochmals, preßt kräftig aus und gerbt alsdann die Felle. Man hat hierbei 2 Verfahren zu unterscheiden: das deutsche und das französische. Bei dem **deutschen Verfahren** werden die Blößen mit der ganzen zur Gerbung erforderlichen Tranmenge (am besten Dorschlebertran) bestrichen, zusammengefaltet, in einer Hammerwalke (vgl. Abb. 337) $^1/_2$—1 Tag gewalkt und getrocknet. Es folgt darauf das „Färben in der Brut", durch das die chemische Veränderung, die beim Walken und Trocknen bereits eingeleitet worden ist, fortgesetzt wird. Hierbei werden die Felle in Haufen aufgeschichtet und wegen der als Folge der Oxydation eintretenden Selbsterwärmung zur Vermeidung einer zu weitgehenden Erhitzung von Zeit zu Zeit umgelegt. Haben die Felle einen gelben Farbenton angenommen, so ist die Gerbung als beendet anzusehen. Bei dem **französischen Verfahren** werden die Blößen auf der Narbenseite mit Waltran eingerieben, in Kissen gelegt oder in Kugeln zusammengeballt, in geeigneten Mengen in die Walke gebracht und 2—3^h gewalkt; hierauf werden die Felle ausgebreitet, einige Stunden an die Luft gehängt, nochmals mit Tran eingerieben und wiederum gewalkt. Das Einreiben mit Tran und das Walken wird je nach der Stärke der Felle 6—12mal wiederholt. Nachdem die Felle genügend Tran aufgenommen haben, werden sie, ebenso wie die nach dem deutschen Verfahren gegerbten Felle, getrocknet und auf die Brut gebracht.

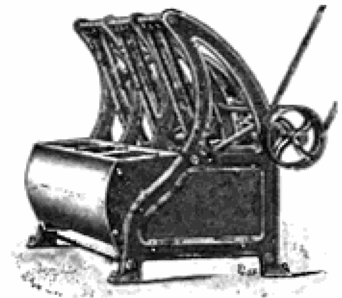


Abb. 337. Hammerwalke.

Nach dem Verfahren von FAHRION (*D. R. P.* 252 178) wird in dem zur Gerbung verwendeten Tran oder in anderen Ölen oder in ihren freien Fettsäuren eine gewisse Menge Metall, vorwiegend Blei, Mangan oder Kobalt, auf irgend eine Weise gelöst, wodurch die Gerbung katalytisch beschleunigt wird.

Nachdem nach einem dieser Verfahren vollständige Gare erreicht ist, muß das überschüssige oxydierte Fett aus den Fellen entfernt werden. Es geschieht dies nach dem Einweichen in Wasser durch Ausringen oder Auspressen und nachheriges Auswaschen mit Soda- oder Pottaschelösung oder durch Auswaschen mit der alkalischen Lösung allein. Das beim Ausringen gewonnene Fett, das mit Wasser eine sehr beständige Emulsion gibt, ist der sog. **Moëllon**, der als Schmiermittel für lohgares Leder besonders geschätzt ist (s. Degras, Bd. **III**, 551). Durch das Waschen mit den alkalischen Flüssigkeiten wird ein weiterer Teil des vom Leder nicht gebundenen Fettes entfernt, und man erhält eine dünne Fettemulsion

(„Weißbrühe“ oder „Urläuter“ genannt), aus der durch Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure der sog. „Degras“ ausgeschieden wird. Dieses Nebenerzeugnis der Sämischgerberei findet dieselbe Verwendung wie der Moëllon, ist aber nicht so geschätzt wie dieser. Gegenwärtig werden übrigens die beiden Stoffe Moëllon und Degras nicht mehr streng auseinandergehalten. Nach dem Entfernen des überschüssigen Fettes werden die Felle durch sorgfältiges Auswaschen von der anhaftenden alkalischen Flüssigkeit befreit, getrocknet und zugerichtet, welche Arbeiten in ähnlicher Weise wie beim Weißgarleder durch Stollen und Schlichten sowie durch Abreiben mit Bimsstein oder Schleifen auf besonderen Schleifmaschinen vorgenommen werden. Das Sämischleder sieht in diesem Zustande gelb aus. Soll es weiß werden, so wird es im feuchten Zustande im Freien bei hellem Sonnenlicht (Rasenbleiche) oder in Bleichkammern mit Schwefeldioxyd gebleicht. Für manche Zwecke wird das Sämischleder auch gefärbt, wozu früher meist Erdfarben verwendet wurden, während man jetzt den Teerfarben den Vorzug gibt.

Nach den Untersuchungen von V. SCHROEDER und PAESSLER (*Dinglers polytechn. Journ.* 295, 211 [1895]) hat Sämischleder folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Wasser	22,0%	Fett	löslich in CS_2	3,2%
Mineralstoffe	4,5%		unlöslich in CS_2 (von der Hautfaser gebunden)	4,0%
Hautsubstanz	66,3%			

D. Gerberei verschiedener Lederarten.

Das Fettgarleder, das gewöhnlich aus geäscherten Rindsblößen hergestellt wird, findet namentlich zu Näh- und Binderiemen zum Verbinden von Maschinenriemen Verwendung. Damit es auf der Oberfläche die Farbe des lohgaren Leders hat, werden die gut reingemachten Blößen zunächst in einer Fichtenrindenbrühe 1—2 Tage schwach angegerbt, ein wenig anfgetrocknet, was man als „Abwelken“ bezeichnet, in einer dünnen Alaun-Kochsalz-Lösung schwach weißgar gemacht und dann auf der einen oder auf beiden Seiten mit einer gewöhnlich aus Talg und Pferdefett bestehenden Fettmischung bestrichen. Das Einwalken des Fettes erfolgt entweder in heizbaren Walkfässern oder in Fettgarleder-Knetmaschinen. Hierauf werden die Leder zum Entfernen des nicht eingezogenen Fettes und zur Beseitigung aller Falten auf der Fleisch- und Narbenseite auf der Tafel gestoßen, getrocknet und zuletzt noch gekrispelt.

Das Crownleder ähnelt in seiner Herstellung und Verwendung sehr dem Fettgarleder. Die abgewelkten Blößen werden auf der Tafel mit einem gleichförmigen Gemisch von Talg, Pferdefett (ursprünglich auch Butter, Milch, Rindsgehirn u. dgl.), Mehl und Kochsalz bestrichen und mehrere Stunden in einem heizbaren Walkfaß gewalkt, bis diese Gare die Häute vollständig durchdrungen hat. Die weitere Zurichtung ist wie beim Fettgarleder. Das Crownleder wird fast ausschließlich zur Herstellung von Schlagriemen für die Weberei verwendet.

Transparentleder. Diese Lederart, die im wesentlichen mit Glycerin behandelte Blöße ist, dient namentlich zur Herstellung von Näh- und Binderiemen. Die gut reingemachten Blößen werden in Rahmen gespannt und während des Trocknens an der Luft mit Glycerin, dem man zuweilen noch etwas Salicylsäure, Pikrinsäure und Borax zusetzt, bestrichen. Nach beendigter Trocknung kann noch ein Überstrich mit Kaliumbichromat und dann mit Schellacklösung erfolgen.

Pergament- und Trommelleder sind gut reingemachte und aufgetrocknete Blößen, die während des Trocknens in Rahmen gespannt werden und dabei eine besondere Behandlung erfahren. Man verarbeitet Esels- und Schweinshäute, Kalb-, Schaf- und Ziegenfelle zu Pergament- und Trommelleder. Die in Rahmen gespannten Blößen werden zunächst auf der Fleischseite sorgfältig von Fleisch und Unterhaut befreit, durch Schaben egalisiert, mit Kreidepulver kräftig eingerieben und, vor der Sonne geschützt, an der Luft langsam getrocknet. Während des

Trocknens muß das Einreiben mit Kreidepulver mehrmals wiederholt werden, und darauf müssen beide Seiten mit Bimsstein glatt geschliffen werden.

Formaldehydleder. Die gerinnende und härtende Wirkung von Formaldehyd auf Eiweißkörper hat TRILLAT veranlaßt, die ersten Gerbversuche mit Formalinlösungen anzustellen. Tatsächlich erhält man nach dem Verfahren von PULLMANN (*D. R. P.* 111 408) ein weißes, dem gebleichten Sämischleder sehr ähnliches Leder, wenn man in üblicher Weise vorbehandelte Blößen mit sehr schwachen Formalinlösungen (1—5‰) bei Gegenwart von Alkalien oder Alkalicarbonaten behandelt und dann letztere durch Ammoniumsulfat neutralisiert. Das Formaldehydleder zeichnet sich durch große Beständigkeit gegen kaltes und sogar kochendes Wasser aus.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit der Formaldehydgerbung hat die Chinongerbung. MEUNIER und SEYEWETZ (*Compt. rend. Acad. Sciences* 146, 987 [1908]; *Ztschr. Chem. Ind. Kolloide* 3, 186) haben vor einigen Jahren gezeigt, daß schwach alkalische Chinonlösungen eine starke Gerbewirkung ausüben. Das Chinonleder ist vollständig beständig gegen kochendes Wasser. Die Herstellung durch Einwirkung alkalisch gemachter Lösungen mehrwertiger Phenole ist durch *D. R. P.* 206 957 geschützt, erfolgt aber bis jetzt noch nicht in großem Maßstabe, da die Kosten dieser Gerbung zu hoch sind.

Lederkonservierung behandelt die Verfahren, dem Leder die Eigenschaften, die es bei seiner Herstellung erlangt hat, während der Lagerung und Benutzung zu erhalten und seine Haltbarkeit während der Verwendung zu erhöhen. Beim Lagern von Leder und Lederwaren ist Wert darauf zu legen, daß der natürliche Wassergehalt erhalten bleibt und daß sie hierbei nicht zu sehr austrocknen. Durch zu starkes Austrocknen wird Leder brüchig. Bei gefettetem Leder muß während des Lagerns wegen der durch Zersetzung der Fette stattfindenden Verminderung des Fettgehaltes für ein Nachfetten gesorgt werden, das am besten durch Einfetten der schwach angefeuchteten Leder oder Lederwaren (Treibriemen, Pferdegeschirre, Schuhoberteile u. s. w.) mit Degras, Tran oder mit einem erwärmten Gemisch von Tran und Talg erfolgt; diese Fette müssen frei von Mineralsäuren sein, Mineralfette sind möglichst zu vermeiden. Da Leder, besonders gefettete und nicht genügend trockene, beim Lagern zur Selbsterhitzung neigen und als Folge einer solchen beträchtlichen Schaden erleiden oder sogar vollständig unbrauchbar werden können, dürfen sie nur im genügend trockenen Zustande und nicht in zu hoher Schicht übereinander gelagert werden und müssen von Zeit zu Zeit durchgesehen und umgelagert werden. Die Art der Mittel zur Konservierung des Leders während der Verwendung, besonders auch zur Erhöhung der Haltbarkeit, richtet sich nach der betreffenden Lederart. Ledersohlen werden am besten durch Tränken mit gewöhnlichem oder gekochtem Leinöl (Leinölfirnis) konserviert. Es gibt im Handel unter den verschiedensten Phantasienamen viele Sohlenkonservierungsmittel, deren Hauptbestandteil in der Regel Leinöl oder ein Leinölpräparat ist, die aber meist noch andere Zusätze erhalten haben, denen gewöhnlich keine besondere Wirkung zukommt, z. B. Mineralfett, Nitrobenzol (zur Verdeckung des Geruchs des Hauptbestandteils), Kautschuklösungen (zur Erhöhung der Wasserdichtheit) u. s. w. Die aus Harzen oder sehr hoch schmelzenden Mineralfetten bestehenden Sohlenkonservierungsmittel sind, weil sie dem Leder eine unerwünschte große Härte geben, nicht empfehlenswert. Lederwaren werden eingefettet. Irgendwelche Zusätze zu den Fetten (namentlich solche mit einem ausgesprochenen Geruch, um den der Hauptbestandteile zu verdecken, z. B. Nitrobenzol, Juchtenöl, Teeröl, Rosmarinöl) haben meist keine besondere Wirkung. Ein geringer Zusatz von Wachs zu Tran bewirkt eine höhere Wasserdichtheit. Chromleder soll während der Verwendung als Schuhoberleder nicht mit den üblichen Lederfetten nachgefettet, sondern von Zeit zu Zeit mit sog. Ledercremes (Ledersalben) behandelt werden, deren Hauptbestandteile meist Wachs, Terpentinöl und geringe Mengen von tierischen und pflanzlichen Fetten sind, denen gewöhnlich noch mancherlei Stoffe, namentlich Farbstoffe, zugesetzt worden sind.

Untersuchung des Leders. Probeentnahme: Man soll nicht nur ein einziges beliebiges Stück aus einer Haut, sondern mehrere Stücke, die aus mehreren Häuten und bei jeder von verschiedenen Stellen (vom Kern, Hals und Bauch) herrühren, verwenden, da die Zusammensetzung bei verschiedenen Häuten derselben Herstellung und an den verschiedenen Stellen derselben Haut stark schwankt. Das Leder wird für die Untersuchung durch Hobeln oder Schneiden in Stücke von 0,5 × 20 *mm* zerschnitten (das Leder soll nicht geraspelt oder gemahlen werden).

a) **Lohgares Leder.** Wasser: 5 *g* des zerkleinerten Leders werden im Trockenschrank bei 100–105° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. Die Zusammensetzung des Leders wird, wenn es nicht ausdrücklich anders verlangt wird, nach dem Vorschlag v. SCHROEDERs auf den durchschnittlichen Wassergehalt, der der betreffenden Lederart als Jahresmittel zukommt, umgerechnet. Nach v. SCHROEDER beträgt der durchschnittliche Wassergehalt der ungefetteten Leder (Sohlleder, Brandsohlleder, Vacheleder) 18,0%; derjenige der gefetteten Leder (Riemen-, Zeug-, Blank-, Geschirr- und Oberleder aller Art), der vom Fettgehalt abhängig ist, kann nach folgender Formel berechnet werden: $W = \frac{1800\,(100-F)}{8200 - 18\,(100-F)}$, wobei W den durchschnittlichen Wassergehalt und F den Fettgehalt in der Ledertrockensubstanz bedeutet.

Asche: 5 *g* Leder werden in einer Platinschale verascht; um dies zu unterstützen, empfiehlt es sich, den Glührückstand auszulaugen, dann vollständig zu veraschen und die Lösung in der Schale mit dem Glührückstand zur Trockne zu verdampfen. Der Rückstand ist nochmals vorsichtig zu glühen. Der Mineralstoffgehalt normaler Leder im lufttrockenen Zustand schwankt etwa zwischen 0,3 und 2,0%. Gehalte von mehr als 2% deuten auf eine künstliche Beschwerung mit Mineralstoffen, wie Chlorbarium, Bariumsulfat, Kochsalz, schwefelsaurem Magnesium oder Bleisalzen hin.

Fett: 20 *g* Leder werden im SOXHLETschen Extraktionsapparat 3–4 h mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, worauf die Fettmenge in üblicher Weise ermittelt wird. Der Fettgehalt wird auch bei nicht gefettetem Leder bestimmt, weil dieses von Natur aus sog. Blößenfett enthält. Der Fettgehalt der ungefetteten Leder schwankt etwa zwischen 0,2–1,2%. Bei Vacheleder, das meist schwach abgeölt (mit Leinöl, Tran oder Mineralöl) ist, geht er zuweilen bis zu 3% hinauf.

Auswaschverlust (Gehalt an auswaschbarem Gerbstoff und an Nichtgerbstoff): Jedes lohgare Leder enthält Stoffe (Gerbstoff und Nichtgerbstoff), die durch Wasser von Zimmerwärme ausgelaugt werden können (Auswaschverlust). Zu ihrer Bestimmung wird das entfettete und von Schwefelkohlenstoff befreite Leder in den KOCHschen Extraktionsapparat (vgl. Untersuchung der Gerbemittel) unter Weglassung von Sand eingefüllt und mit Wasser eingeweicht, worauf es bei 35–40° innerhalb 1½–2 h auf genau 1000 *cm³* ausgelaugt wird, die alsdann filtriert werden. 200 *cm³* dieser Lösung (entsprechend 4 *g* Leder) werden in einer Platinschale eingedampft; der Rückstand wird bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet, gewogen, vorsichtig verascht und wiederum gewogen; man erhält so die Menge des organischen Auswaschverlustes. Hierbei werden auch Beschwerungen mit löslichen Mineralstoffen, wie Chlorbarium, Kochsalz u. s. w. nachgewiesen. 500 *cm³* der Lösung (entsprechend 10 *g* Leder) werden zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe auf 125 *cm³* eingeengt, und in diesen wird der Gerbstoff wie bei der Untersuchung der Gerbemittel und der Gerbstoffauszüge (vgl. Bd. V, 616 666) mit Hautpulver entfernt. 50 *cm³* der vom Gerbstoff befreiten Lösung werden eingedampft, und der Rückstand (Nichtgerbstoffe) wird wie bei der Bestimmung des Auswaschverlustes behandelt; der Rückstand wird schließlich verascht. Nach Abzug der Asche erhält man die Menge der organischen Nichtgerbstoffe. Der Gerbstoff ergibt sich aus dem Unterschied: Auswaschverlust (aschefrei) weniger Nichtgerbstoff (aschefrei).

Der organische Auswaschverlust ist bei den verschiedenen Ledersorten sehr ungleich und richtet sich auch nach dem Gerbeverfahren. Er beträgt bei unbeschwerten Ledern (lufttrocken): bei Sohl- und Vacheleder etwa 3–20%, bei Riemenleder etwa 3–10% und bei Oberleder 3–10%. Leder, die mit sehr starken Brühen ausgegerbt sind, zeigen hohe Auswaschverluste, so daß man aus der Höhe des Auswaschverlustes in manchen Fällen einen Schluß auf das zur Herstellung des Leders verwendete Gerbeverfahren ziehen kann.

Die Trennung des Auswaschverlustes in Gerbstoff und Nichtgerbstoff führt auch zur Erkennung und zum Nachweis von Beschwerungen mit organischen Stoffen, wie Zucker, Glycerin u. dgl. (die am häufigsten vorkommende Beschwerung ist die mit Stärkezucker). Ergibt sich ein Vorherrschen der Nichtgerbstoffe gegenüber dem Gerbstoff (in unbeschwerten Ledern ist der Gehalt an auswaschbarem Gerbstoff mindestens ebenso hoch, meist höher als der Gehalt an Nichtgerbstoffen), so ist Beschwerung anzunehmen. In solchen Fällen ist dann eine quantitative Zuckerbestimmung auszuführen.

Hautsubstanz und gebundener Gerbstoff: Man macht hierbei von der Tatsache Anwendung, daß die Hautsubstanz einen bestimmten *N*-Gehalt hat und daß die übrigen Bestandteile *N*-frei sind. Man berechnet also aus dem *N*-Gehalt des Leders den Gehalt an Hautsubstanz; der Gehalt an gebundenem Gerbstoff ist alsdann 100 weniger der Summe der übrigen Bestandteile (Wasser + + Asche + Fett + organ. Auswaschverlust + Hautsubstanz).

Nach v. SCHROEDER und PAESSLER (*Dinglers polytechn. Journ.* 287, Heft 11–13 [1893]; *Collegium* **1905**, 340) ist der *N*-Gehalt der wasser-, asche- und fettfreien Hautsubstanz:

17,8% bei den Blößen von Rind (Kalb, Kips), Roß und Schwein (1% *N* entspricht mithin 5,62% Hautsubstanz);

17,4% bei den Blößen von Ziege, Hirsch und Reh (1% *N* entspricht mithin 5,75% Hautsubstanz);

17,1% bei den Blößen von Schaf (1% *N* entspricht mithin 5,85% Hautsubstanz).

Die *N*-Bestimmung erfolgt mit 0,6 *g* Leder nach dem KJELDAHLschen Verfahren.

Die Untersuchungsergebnisse werden in folgender Anordnung aufgeführt:

Wasser	organischer Auswaschverlust	Gerbstoff Nichtgerbstoff
Asche		
Fett	Ledersubstanz	Gerbstoff Hautsubstanz

Zucker: Der Zuckergehalt wird meist nur dann bestimmt, wenn der Auswaschverlust sehr hoch ist und wenn bei ihm die Nichtgerbstoffe gegenüber dem Gerbstoff vorwiegen, so daß eine Beschwerung mit Zucker anzunehmen ist. Geringe, aus den Gerbebrühen herrührende Zuckermengen sind in den meisten einwandfreien Ledern vorhanden. Der Zuckergehalt solcher Leder schwankt von Spuren bis zu etwa 2,5%. Bei nachweislich beschwerten Ledern betragen die Zuckergehalte 2,5–16%, zuweilen sind sie noch höher.

Hinsichtlich der Einzelheiten der Zuckerbestimmung muß auf die einschlägigen Fachwerke (*Dinglers polytechn. Journ.* **293**, Heft 10 [1894]; J. PAESSLER, die Verfahren zur Untersuchung des lohgaren und des chromgaren Leders, Freiberg 1921) verwiesen werden.

Freie Schwefelsäure: Seit der Verwendung von künstlichen Gerbstoffen, wie Neradol, und von Zellstoffauszügen zur anteiligen Gerbung in der Lohgerberei ist das früher benutzte Verfahren von BALLAND und MALJEAN nicht mehr anwendbar. PAESSLER (*Collegium* **1914**, 567) hat vorgeschlagen, zur qualitativen Prüfung auf freie Schwefelsäure 5 *g* des in kleine Stücke zerschnittenen Leders mit destilliertem Wasser in eine Dialysierhülse zu bringen und das außerhalb der Hülse befindliche destillierte Wasser mit Kongorot hellrot zu färben. Ist nach etwa 2 h keine wesentliche Farbenänderung eingetreten, so sind freie Säuren nicht zugegen. Ist die Lösung dagegen blau geworden, so sind im Leder freie Säuren vorhanden. Gibt das Dialysat in diesem Falle mit Chlorbarium keine Schwefelsäurereaktion, so sind andere freie Säuren anwesend. Tritt dagegen die Schwefelsäurereaktion auf, so ist damit noch nicht der Nachweis erbracht, daß freie Schwefelsäure vorhanden ist, weil auch der Fall vorliegen kann, daß neben anderen freien Säuren Sulfate im Leder enthalten sind. Für diesen Fall gibt es kein scharfes Verfahren zur quantitativen Bestimmung der freien Schwefelsäure. Bestimmung der freien Schwefelsäure nach dem Verdrängungsverfahren von VAN DER HOEVEN s. *Collegium* **1922**, 282; **1923**, 159.

Spezifisches Gewicht: Ein gewogener Lederstreifen von etwa 25–30 *cm* Länge und 1–1,5 *cm* Breite wird in einem mit $^1/_2$ cm^3-Teilung versehenen und zum Teil mit Quecksilber gefüllten Glasrohr mit einer Nadel vollständig unter das Quecksilber getaucht, so daß man das Volumen des vom Leder verdrängten Quecksilbers bis auf $^1/_4$ cm^3 ablesen kann. Das *spez. Gew.* wird in bekannter Weise berechnet. Ein anderes Verfahren, das bei allen weichen Ledern angewendet werden muß, besteht darin, daß man ein genau quadratisch geschnittenes und gewogenes Stück Leder mit einer mit Nonius versehenen Schublehre nach allen Ausdehnungen bis auf 0,01 *mm* mißt. Es wird auf diese Weise das Volumen ermittelt und nach Bestimmung des Gewichts in bekannter Weise das *spez. Gew.* berechnet.

b) **Chromgares Leder.** Die Bestimmung des Wasser-, Asche- und Fettgehalts erfolgt in gleicher Weise wie beim lohgaren Leder. Zur Aschebestimmung verwendet man 2 *g* Leder.

Chromoxyd- und Aluminiumoxydgehalt: Der Rückstand von der Aschebestimmung wird im Platintiegel mit $2^1/_2$–3 *g* eines Gemisches von 60 Tl. Soda, 20 Tl. Pottasche und 4 Tl. Kaliumchlorat gut gemengt und bei bedecktem Tiegel zunächst schwach, alsdann 15–20′ vor dem Gebläse erhitzt, wobei man noch 1–2mal je eine Messerspitze des Gemisches hinzugibt. Die erkaltete Schmelze wird in heißem Wasser aufgelöst und das Filtrat dieser Lösung auf 250 cm^3 aufgefüllt. 100 cm^3 dieser Lösung, in der das Chrom als Chromat vorhanden ist, werden mit Wasser auf etwa 150 cm^3 verdünnt, mit etwa 5–10 cm^3 *konz.* Salzsäure und 10 cm^3 10%iger Kaliumjodidlösung versetzt und mit Thiosulfatlösung titriert. 1 *g* Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$, wasserfrei) entspricht 0,1603 *g* Cr_2O_3. In weiteren 100 cm^3 der Lösung wird die Chromsäure durch Zusatz von Salzsäure und Alkohol und anhaltendes Kochen reduziert; aus dieser Lösung fällt man Chromoxyd und Tonerde mit Ammoniak aus und bringt beide ($Cr_2O_3 + Al_2O_3$) in bekannter Weise zur Wägung. Zieht man hiervon Cr_2O_3 ab, so ergibt sich Al_2O_3. Chromoxyd und Aluminiumoxyd sind im Chromleder meist in Form basischer Sulfate oder Chloride vorhanden.

Schwefelsäure und Alkalien: 5 *g* des zur Entfernung von Fett und Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Leders werden nach vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels in etwa 50 cm^3 rauchender Salpetersäure gelöst, was bei Zimmerwärme in etwa 12–24 h, bei mäßigem Erwärmen in viel kürzerer Zeit, vor sich geht. Nachdem das Leder auf diese Weise sich zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst hat, verjagt man durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser den größten Teil der Salpetersäure. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst, auf 500 cm^3 aufgefüllt und nötigenfalls filtriert. In 200 cm^3 dieser Lösung bestimmt man in bekannter Weise durch Fällen mit Bariumchlorid die Schwefelsäure. Von dem gefundenen Gehalt an SO_3 ist für jedes Prozent der im Leder enthaltenen Hautsubstanz 0,005% abzuziehen, weil bei diesem Verfahren der Schwefel der Hautsubstanz ebenfalls in Schwefelsäure übergeführt wird. In anderen 200 cm^3 der Lösung werden die Alkalien bestimmt. Man verdampft zur Trockne, glüht zur Zerstörung der organischen Substanz schwach und zieht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Aus dieser Lösung fällt man Chrom-, Aluminium- und Eisenoxyd mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat aus. Man verdampft das Filtrat mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zur Trockne und glüht den Rückstand zur Entfernung der Ammoniumsalze schwach. Die Alkalien werden alsdann als Sulfate gewogen. Falls Kali und Natron getrennt bestimmt werden sollen, erfolgt dies in bekannter Weise.

Chlor: 3–4 *g* Leder werden mit 25 cm^3 einer 10%igen Sodalösung (chlorfrei!) getränkt, getrocknet und dann vorsichtig verascht, was am besten in der Muffel oder in einem elektrischen Ofen vorgenommen wird. Die Asche wird mit heißem Wasser ausgezogen und in dem Filtrat oder in einem bestimmten Teil davon (die zu titrierende Lösung muß mit Salpetersäure genau neutralisiert

werden) das Chlor mit $n/_{10}$-Silbernitratlösung unter Verwendung einer neutralen Kaliumchromatlösung als Indicator (nicht mehr als 3 Tropfen einer 10%igen Chromatlösung) titriert.

Hautsubstanz. Diese Bestimmung erfolgt in der gleichen Weise wie beim lohgaren Leder. Wegen des höheren Gehaltes des Chromleders an Hautsubstanz sind für diese Bestimmung nur 0,5 *g* zu verwenden.

Statistik.

Deutschlands Ein- (E) und Ausfuhr (A) der rohen Häute und Felle (ohne Unterscheidung der Konservierung) in 1000 *t*.

	Kalbfelle		Rindhäute		Roßhäute		Schaf- und Ziegenfelle		Im ganzen				Überschuß der Einfuhr über die Ausfuhr	
									Einfuhr		Ausfuhr			
	E	A	E	A	E	A	E	A	in 1000 *t*	in 1000 M.	in 1000 *t*	in 1000 M.	in 1000 *t*	in 1000 M.
1880	6,7	4,7	33,5	8,0	3,5	0,5	7,3	3,1	51,0	–	16,3	–	34,7	–
1890	11,7	5,3	54,7	24,1	9,0	1,2	8,3	6,2	83,7	–	36,8	–	46,9	–
1900	15,0	8,2	83,1	29,2	15,4	2,3	12,6	4,9	126,1	–	44,6	–	81,5	–
1910	32,1	8,3	135,8	49,1	13,7	8,6	24,3	4,1	205,9	342 625	70,1	102 706	135,8	239 919
1913	39,2	8,7	167,7	47,5	13,3	6,7	30,2	4,4	250,4	464 570	67,3	120 521	183,1	344 049
1927	20,0	4,5	140,9	19,2	9,3	1,2	17,7	1,3	187,9	448 349	26,2	45 015	161,7	403 254

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von pflanzlichen Gerbemitteln und Gerbstoffauszügen im Jahre 1927.

	Einfuhr		Ausfuhr	
	in 1000 *t*	in 1000 M.	in 1000 *t*	in 1000 M
Eichenrinde	27,7	1 686	0,1	9
Fichtenrinde	30,1	1 652	0,2	10
Mimosen-, Mangroven- und Malletrinde	33,2	7 112	0,2	37
Quebrachoholz	31,4	3 882	0,3	58
Dividivi	7,2	1 742	} 0,3	} 156
Valonea	8,0	1 744		
Myrobalanen	8,6	1 819		
Sumach	1,7	486		
Gambir und Catechu	0,7	529		
Eichenholz-, Fichtenrinden- und Kastanienholzauszug	15,6	6 243	0,9	248
Quebrachoholzauszug	38,1	16 613	4,2	1 988
Sumachauszug	0,8	461	0,2	118
Andere Gerbstoffauszüge	4,9	2 308	3,9	825
	208,0	46 277	10,3	3 449
Überschuß der Einfuhr über die Ausfuhr	197,7	42 828	–	–

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Leder in den Jahren 1913 und 1927.

	Einfuhr				Ausfuhr			
	Menge in *dz*		Wert in 1000 M.		Menge in *dz*		Wert in 1000 M.	
	1913	1927	1913	1927	1913	1927	1913	1927
Sohlleder	11 654	61 603	3 321	29 433	63 382	15 467	14 425	4 562
Treibriemenleder	10 568	19 816	4 650	9 232	3 122	377	1 343	251
Geschirr-, Möbelleder u. s. w.	1 940	4 488	1 397	1 818	13 884	8 113	10 998	10 999
Roßleder und Lederteile	762	11 951	213	3 741	3 080	5 043	734	3 473
Verschiedene Leder (Oberleder u. dgl.)	4 049	18 243	4 672	28 931	100 381	50 492	114 422	89 722
Glacéleder	176	520	334	1 848	7 069	1 213	12 159	3 785
Sämischleder	129	42	323	125	802	369	1 614	1 134
Schaf- und Ziegenleder, nicht zugerichtet	45 707	39 075	33 112	36 286	1 214	263	473	254
Schaf- und Ziegenleder, zugerichtet	16 489	8 692	21 169	18 033	26 738	16 721	40 519	57 397
Lackleder	805	2 170	1 111	4 499	28 285	21 585	43 759	55 891
	92 279	166 600	70 302	133 946	247 957	119 643	240 446	227 468
Überschuß der Ausfuhr über die Einfuhr	–	–	–	–	–	–	170 144	93 522

Diese Zusammenstellung zeigt, daß Deutschland für seine hochentwickelte Lederindustrie wesentlich mehr Rohhäute ein- als ausführt. Der Überschuß der Einfuhr über die Ausfuhr im Jahre 1927 betrug rund 1 617 000 *dz* im Wert von 403 Million. M. Aus der starken Zunahme des Überschusses, der von rund 347 000 *dz* im Jahre 1880 auf rund 1 830 000 *dz* im Jahre 1913 gestiegen ist, seitdem aber wieder, u. zw. bis 1927 auf rund 1 617 000 *dz*, gesunken ist, ist auch auf eine bedeutende Entwicklung der deutschen Lederindustrie während der letzten Jahrzehnte zu schließen, die jedoch durch die Nachwirkungen des Krieges wieder stark beeinträchtigt worden ist. Die eigene Erzeugung an pflanzlichen Gerbemitteln deckt bei weitem nicht den Bedarf an diesen. Der Überschuß der Einfuhr an pflanzlichen Gerbemitteln und Gerbstoffauszügen über die Ausfuhr belief sich im Jahre 1927 auf rund 1 977 000 *dz* im Wert von rund 43 Million. M. Bei Leder dagegen ist die Gesamtausfuhr größer als die Einfuhr. Es erstreckt sich dies aber nicht auf alle Lederarten gleichmäßig. Die Ausfuhr überstieg im Jahre 1927 die Einfuhr namentlich bei folgenden Lederarten: Geschirr- und Möbelleder, Roßleder, Oberleder, Glacéleder, zugerichteten Schaf- und Ziegenledern und Lackleder, während es bei Sohlleder, Riemenleder und den nicht zugerichteten Schaf- und Ziegenledern umgekehrt ist. Diese letzteren werden in großen Mengen, vorzugsweise aus Britisch-Indien, zu uns eingeführt und besonders in einigen Gegenden (namentlich in Kirn a. d. N., Offenbach und im Taunus) zu feinerem Schuhleder, Buchbinderleder, Täschnerleder, Möbelleder und ähnlichen Zwecken, also zu Feinleder zugerichtet. Diese Industrie ist demnach eine Veredelungsindustrie. Die Menge dieses Leders muß, da sie für die betreffende Industrie als Rohstoff anzusehen ist, bei der Ledereinfuhr eigentlich unberücksichtigt bleiben. Geschieht dies, so ergibt sich für den Überschuß der Ausfuhr über die Einfuhr von Leder im ganzen im Jahre 1927 ein Wert von rund 130 Million. M. Im Jahre 1913 betrug dieser Überschuß 200 Million. M.

Genaue Unterlagen über den Wert der von der deutschen Lederindustrie erzeugten Leder liegen nicht vor, doch wird dieser auf etwa 600 Million. M. geschätzt. Dem Wert ihrer Erzeugnisse nach ist also die Lederindustrie eine der wichtigsten Industrien Deutschlands.

Literatur: FR. ADLER, Die Entwicklung des deutschen Häutemarktes. Karlsruhe 1913. – H. BENNETT, The manufacture of leather. London 1909. – C. L. BECKER, Die wirtschaftliche Entwicklung der Lederindustrie. Straßburg 1918. – JOS. BORGMAN-FRIEDENTHAL, Die Feinlederfabrikation. Berlin 1923; BORGMANN-KOHL, Die Chromgerbung. Berlin 1925. – JOS. BORGMAN-OSC. KRAHNER, Die Unterlederfabrikation. Berlin 1923; Die Oberlederfabrikation. Berlin 1923. – P. CUBAEUS, Die Kürschnerei. 2. Aufl. Leipzig. – CH. TH. DAVIS, The manufacture of leather. 2. Aufl. Philadelphia 1897. – J. DEKKER, Die Gerbstoffe. Berlin 1913. – G. EBERT, Die Entwicklung der Weißgerberei. Leipzig 1913. – W. FAHRION, Neuere Gerbemethoden und Gerbetheorien. Braunschweig 1915. – HANS FRANKE, Die pflanzlichen Gerbstoffe. Magdeburg. – A. GANSSER, Taschenbuch des Gerbers. Leipzig 1917. – H. GNAMM, Die Gerbstoffe und Gerbemittel. Stuttgart 1925. – H. GNAMM, Die Fettstoffe in der Lederindustrie. Stuttgart 1926. – Gerbereichemisches Taschenbuch. Dresden und Leipzig 1929. – G. GRASSER, Handbuch für gerbereichemische Laboratorien., Wien 1929. – G. GRASSER, Taschenbuch für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten. Dresden und Leipzig 1924. – G. GRASSER, Einführung in die Gerbereiwissenschaft. Leipzig 1928. – G. GRASSER, Die Rohmaterialien des Gerbers. Wien 1923. – H. HANISCH, Deutschlands Lederproduktion und Lederhandel. Tübingen 1905. – S. HEGEL, Die Chromgerbung. Berlin 1898. – FRANZ HÖHNEL, Die Gerberinden. Berlin 1880. – JOS. JETTMAR, Praxis und Theorie der Ledererzeugung. Berlin 1901; Moderne Gerbmethoden. Wien 1913; Kombinationsgerbungen der Loh-, Weiß- und Sämischgerberei. Berlin 1914; Handbuch der Chromgerbung. Leipzig. 1923/24. Das Färben des lohgaren Leders. Leipzig 1900; Die Eisengerbung. Leipzig 1920. – L. JABLONSKI, Handbuch der Lederindustrie. Berlin 1929. – FR. JÖRISSEN, Die deutsche Leder- und Lederwarenindustrie. Berlin 1909. – AUG. KAUL, Die Wildhaut im internationalen Handel und in der Lederfabrikation. Freiberg 1910. – F. KOHL, Die Luxuslederfabrikation. Berlin 1921. – KOSTIN, Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Lederfabrikation. Wien 1928. – H. KRÖNLEN, Die Lederfabrikation. Hannover. – M. C. LAMB, Lederfärberei und Lederzurichtung. Deutsche Übersetzung von LUDWIG JABLONSKI. Berlin 1912. – M. C. LAMB, Die Chromlederfabrikation. Deutsche Übersetzung von MEZEY. Berlin 1925. – J. C. H. LIETZMANN, Die Herstellung der Leder. Berlin 1880. – AD. LINK, Die Lederindustrie. Tübingen 1913. – JOH. PAESSLER, Die Untersuchung der pflanzlichen Gerbemittel, der Gerbstoffauszüge, des Wassers, der Gerbebrühen, des Schwefelnatriums, der Fette und des Leders, sowie die Färberei des loh-, sumach- und chromgaren Leders. In 6 Heften. Freiberg 1921–1922. – L. POLLAK, Beiträge zur Gerbstoffversorgung. Wien 1929. – H. R. PROCTER, Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen. Deutsche Übersetzung von JOH. PAESSLER. Berlin 1901; The principles of leather-manufacture. London 1922. – A. WAGNER und J. PAESSLER, Handbuch für die gesamte Gerberei und Lederindustrie. Leipzig 1925. – A. WAGNER, Gerbereitechnisches Auskunftsbuch. Leipzig 1925. – REUBIG, Die praktische Chromgerberei und -färberei. Wien 1926. – v. SCHROEDER, Gerbereichemie. Berlin 1898. – SOMMER, Die Rolle der Chromgerbung in der deutschen Lederindustrie. Wien 1926. – JOHN STEVENS, The manufacture of leather. London 1885. – CARL STEYER, Produktion, Handel und Verbrauch pflanzlicher Gerbmaterialien in der Weltwirtschaft. Erlangen 1928. – ROB. STEYER, Die verschiedenen Gerbverfahren und Gerbereirezepte. Berlin 1904. – ARTH. TAIRE, La tannerie. Paris 1891. – JUL. TRIER, Die volkswirtschaftliche Bedeutung der technischen Entwicklung der deutschen Lederindustrie. Leipzig 1909. – LÉO VIGNON, La tannerie, Paris 1903. – J. A. WILSON, Die moderne Chemie in ihrer Anwendung in der Lederfabrikation. Deutsche Übersetzung von H. LÖWE. Leipzig 1925. – J. A. WILSON, The chemistry of leather-manufacture. New York 1923. – J. T. WOOD, Das Entkalken und Beizen von Fellen. Deutsche Übersetzung von J. JETTMAR. Braunschweig 1914. – HERM. ZEIDLER, Die moderne Lederfabrikation. Leipzig 1914.

Zeitschriften: Collegium, Zeitschrift des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker; Der Gerber, früher Wien, jetzt Teplitz-Schönau; Lederindustrie mit wissenschaftlich-technischer Beilage „Ledertechnische Rundschau“, Berlin; Ledermarkt, Frankfurt a. M.; Lederzeitung, Berlin; La halle aux cuirs, Paris; Le cuir technique, Paris; The leather trades review, London; The leather world, London. *Joh. Paessler.*

Gerbextrakte oder auch Gerbstoffextrakte, Gerbstoffauszüge, sind die mehr oder weniger stark eingedickten Auszüge aus pflanzlichen Gerbrohstoffen, die zum Teil in natürlicher, unbehandelter Form, zum Teil geklärt, entfärbt oder auch chemisch behandelt hergestellt werden. Je nach deren Dichte und Wassergehalt unterscheidet man flüssige Extrakte von 20—35° *Bé* (*spez. Gew.* 1,162—1,320), halbfeste oder teigförmige Extrakte (nur Gambir- und Catechuextrakte) und feste Extrakte (Festextrakte) mit einem *spez. Gew.* von 1,5 und darüber, was rund 50° *Bé* entsprechen würde. Die Bezeichnung flüssiger Extrakt im Rahmen des obigen *spez. Gew.* ist von der Viscosität des betreffenden Extraktes abhängig (POLLAK, *Collegium* **1925**, 122; *Gerber*, **1925**, 1, 133). Quebrachoextrakt und Eichenholzextrakt können z. B. bei 35° *Bé* nicht mehr als flüssig bezeichnet werden, sondern als pastenförmig. Die flüssigen Gerbextrakte sind dunkelbraun und setzen beim längeren Stehen meist einen hellbraunen leichten Schlamm ab. Die Festextrakte kamen früher nur in Blöcken von 50 *kg* in den Handel. Sie besitzen einen muscheligen, glänzenden Bruch. Infolge der verteuerten Frachten wird heute nur noch wenig flüssiger Gerbextrakt hergestellt, umsoweniger als die Verbesserung der Apparate es gestattet, Festextrakte in Pulverform entweder auf Dünnschichttrocknern oder durch ein Zerstäubungsverfahren zu erzeugen. So hergestellte Pulverextrakte können als vollkommen reversible Gele bezeichnet werden und besitzen alle Eigenschaften flüssiger Extrakte. Die Großerzeugung bedient sich jedoch meist noch alter Apparate und stellt Festextrakte in Blöcken her. Die Fabrikation der Gerbextrakte ist meist an jene Orte und Landschaften gebunden, in denen die Rohstoffe in größeren, leicht faßbaren Mengen vorkommen. Es ist jedoch nicht immer möglich, an Ort und Stelle zu fabrizieren, da klimatische Verhältnisse, Arbeiterfragen, das verfügbare Wasser und Frachtfragen bei der Errichtung einer Extraktfabrik eine große Rolle spielen. Wir finden deshalb die Gerbextraktfabriken nicht nur an den Fundstellen der Rohstoffe in Südamerika, Südafrika, Indien, Südfrankreich, Italien, Jugoslawien u. s. w., sondern auch in Hafenstädten und frachtlich günstig gelegenen Orten Europas und Nordamerikas. Die Erzeugung von Gerbextrakten aus Rinden, Blättern und Früchten ist außerdem von der leichten Beschaffung billigen Brennstoffes abhängig.

Die wichtigsten Gerbextrakte sind folgende:

1. Aus Hölzern: Quebracho-, Kastanienholz-, Eichenholz-, Urunday-, Tizeraextrakt;

2. aus Rinden: Fichtenrinden-, Mimosarinden-, Hemlock- und Mangroveextrakt;

3. aus Blättern und Stielen: Sumach-, Gambir- und Catechu- (Cutch-[1]) Extrakt;

4. aus Früchten: Myrobalanen-, Valoneaextrakt.

Weniger wichtig und meist nur von örtlicher Bedeutung sind: Malletto-, Valdivia-, Palmetto-, Divi-Divi- und Galläpfelextrakte.

Beachtung verdienen die Bestrebungen Australiens, aus der großen Anzahl dort vorkommender Gerbrohstoffe, insbesondere dem „Marri-Kino", Gerbextrakte herzustellen, ferner die bereits weit fortgeschrittenen Arbeiten zur Herstellung brauchbarer Gerbextrakte aus der sibirischen Badanwurzel.

Die Rohstoffe zu den genannten wichtigsten Gerbextrakten verteilen sich auf die fünf Weltteile wie folgt:

Europa: Fichtenrinde, Kastanien- und Eichenholz, Sumach, Valonea. — Asien: Myrobalanen, Gambir, Catechu, Mangroverinde, Valonea (Smyrna), Badan. — Afrika: Mimosarinde, Mangroverinde, Tizeraholz. — Amerika, Nord: Kastanienholz, Hemlockrinde. — Amerika, Süd: Quebrachoholz, Urundayholz. — Australien: Mimosarinde, Mangroverinde, Kino.

[1] Catechu ist eigentlich ein aus Holz gewonnener Extrakt, soll aber wegen seiner nahen Verwandtschaft mit Gambir hier eingereiht werden.

Selbstredend finden sich einzelne der aufgezählten Rohstoffe auch in anderen Erdteilen, z. B. Mangroverinde (Maracaiborinde) in Südamerika, doch sind hier nur jene Vorkommen aufgezählt, die für die Extrakterzeugung, sei es der Menge, sei es der Güte halber, von Wichtigkeit sind.

Geschichtliches. Die Anfänge der Gerbextraktbereitung gehen nach Ostindien und auf die Malaiischen Inseln viele Jahrhunderte weit zurück. Es sind Gambir- und Catechuextrakt (Cutch), die dort zu Färbe- und Genußzwecken (als Zusatz zum Betel) von den Eingeborenen hergestellt wurden und die zum erstenmal JOSEPH BANKS (1744–1820), der Begleiter COOKS auf dessen erster Weltreise (1768–1771), beschreibt[1]. Er machte 1802 die ostindische Companie darauf aufmerksam, daß Terra Japonika zehnmal stärker sei als Eichenrinde (KÖRNER, Ledertechn. Rundschau **1928**, 82). Wohl die älteste Nachricht über Herstellung von Gerbextrakten für Gerbzwecke ist die Ausnutzung der Eichenwälder Neuschottlands zur Erzeugung von Eichenrindenextrakt, der nach England ausgeführt wurde. Dies war im Jahre 1790 (KÖRNER, Ledertechn. Rundschau **1926**, 60). Den Mangroveextrakt kannte man ebenfalls schon zu dieser Zeit; aber erst 1804 berichtet darüber HOWISON; er erhielt eine goldene Medaille von der Society of arts. Im Jahre 1823 berichtete T. KENT über Mimosarindenextrakt, der aus Neu-Süd-Wales nach England eingeführt wurde (*Dinglers polytechn. Journ.* **14**, 257), und gab 1825 eine Beschreibung von seiner Bereitung (ebenda **17**, 238). Nach MAIDEN (1824) soll dieser Extrakt sogar fest gewesen sein. J. J. VIREY berichtete 1827 über Mimosarindenextrakt als Gerbmaterial (ebenda **26**, 208). Inzwischen war 1825 noch eine zweite wichtige Mitteilung durch G. SWAYNE gemacht worden; sie betraf die Anwendung der Kastanienrinde und des Kastanienholzes als Gerbe- und Färbematerial (ebenda **18**, 122). Bereits 1845 beschrieb der Lyoner Färber MICHEL die „Fabrikation flüssiger Gallussäure“ (acide gallique), als welche Kastanienholzextrakt zu verstehen ist (ebenda **98**, 77), und A. BÜCHNER schrieb 1850 über Knoppernextrakt (Büchner Repert. **105**, 120); aber erst 1860 führte MICHEL den Kastanienholzextrakt, bisher nur in der Färberei verwendet, in die Gerberei ein und nahm in diesem Jahre ein Patent darauf. Fünf Jahre später berichtete MICHEL darüber der Académie Impériale in Lyon und gründete mit dem Gerber ALEGATIÈRE und seinen Freunden ZIMMERMANN und KOCH bald darauf die erste Kastanienholzextraktfabrik. Dieses für die Lederindustrie so wichtige Ereignis wurde anläßlich der internationalen Ausstellung in Lyon 1914 besonders gefeiert. Die Fabrikation des Kastanienextraktes war von Ende der Sechzigerjahre bis 1879 recht primitiv; nur die Apparate verbesserten sich in dem Maße, wie auch die Zuckerindustrie ihre Apparate vervollkommnete. In diesem Jahre nahm GONDOLO sein berühmtes Patent zur Entfärbung der Kastanienextrakte mittels Blutes, wodurch die Extraktindustrie und mit ihr die Lederindustrie den ersten großen Anstoß zu ihrem glänzenden Aufschwung erhielt. GONDOLO war selbst Fabrikant und stellte in seiner großen Fabrik Kastanien- und Eichenholzextrakt her, verkaufte aber beide als „Extraits de chêne“, weil dies den Gerbern bekannter klang. Im Jahre 1879 berichtete EITNER über die ersten gut löslichen und hellen festen Kastanienextrakte (*Gerber* **1879**, 187). Im Jahre 1883 wurde die slawonische Eichenholzextrakt-Industrie durch die Engländer MILLER in Županja gegründet; in der Folge entstanden dort eine Reihe Extraktfabriken, die an die großen Sägewerke angeschlossen wurden. Erst während des Weltkrieges aber ging man in großem Maßstabe auch zur Erzeugung von Kastanienholzextrakt über. Bereits 1882 wurde durch die ERSTE UNGARISCHE EXTRAKTFABRIK ADOLF HAAS in Liptovské Nové Město (Liptó-Ujvár) der erste Fichtenrindenextrakt fabrikmäßig hergestellt; für den eigenen Bedarf hatten ihn schon manche Gerber der Alpenländer viel früher erzeugt. In Nordamerika bestanden bereits in den Siebzigerjahren Hemlockextrakt-Fabriken; die erste Nachricht hierüber stammt aber schon aus dem Jahre 1825 von JUNIUS (*Dinglers polytechn. Journ.* **18**, 123). Schon 1876 wurde Bisulfit für die Extraktion empfohlen und patentiert (J. FOLEY, *A. P.* 178 919, 193 443).

Die ersten Nachrichten über den in der Folge so wichtigen, ja umstürzend wirkenden Quebrachogerbstoff finden wir in Berichten über die Ausstellungen in Paris 1867 und Philadelphia 1873, wo das Holz als Gerbmittel gezeigt wurde. Der Farbholzfabrikant DUBOSC in Le Hâvre erkannte seinen großen Wert und stellte 1878 den ersten Quebrachoextrakt her, den er 1878 auf der Weltausstellung in Paris ausstellte. Bereits 1877 berichten G. ARNAUDON und F. JEAN über den Gerbstoff des Quebrachoholzes (*Bull. Soc. chim. France* **32**, 524 und 28, 6). Im Jahre 1878 folgen Arbeiten von P. N. ARATA (Ann. Socied. Cientif. Argentina 1878) und der ausführliche Bericht EITNERS über die Pariser Weltausstellung. EITNER hielt Quebrachogerbstoff und Catechu für identisch. Die großen Schwierigkeiten, welche durch die unlöslichen Phlobaphene hervorgerufen wurden, beeinträchtigten lange Zeit die Einführung von Quebracho in der Gerberei, bis es 1896 LEPETIT und TAGLIANI (LEPETIT, DOLLFUS & GANSSER, *D. R. P.* 91603) gelang, durch Sulfitierung die „kaltlöslichen Quebrachoextrakte“ herzustellen. Dieses einfache und billige Verfahren, durch welches es gelang, aus dem klebrigen, schwerlöslichen Quebracho einen leichtflüssigen klarlöslichen Extrakt herzustellen, bildete den zweiten und endgültigen großen Anstoß zur Entwicklung der Gerbextraktindustrie und mit ihr der Lederindustrie, insbesondere der Schnellgerbung im Faß, zu Großindustrien. Im Laufe der Zeit wurden neue Gerbextrakte aus exotischen Rohstoffen auf den Markt gebracht, insbesondere Mangroveextrakte (1890 durch DUBOSC). Die Einführung dieses Extraktes in die Gerberei ist den systematischen Arbeiten und Bemühungen PÄSSLERS zu verdanken (1904). Der große Einfluß, der von der modernen Chemie auf die Gerbstoff- und Lederforschung in den letzten 20 Jahren ausgeübt wurde, hat auch für die Industrie der Gerbextrakte reichen Gewinn gebracht und diese auf wissenschaftliche Grundlagen gestellt.

---

[1] Für medizinische Zwecke bereits 1690 durch RUMPFIUS eingeführt. Catechu wird bereits in den Vedas erwähnt.

Die von STIASNY durch Kondensation von Kresolsulfosäuren und Formaldehyd erfundenen synthetischen Gerbstoffe (s. Gerbstoffe, künstliche, Bd. V, 686) waren ein Ereignis von größter Bedeutung. Im Laufe der Zeit wurden diese Verfahren ausgebaut, und eine reiche Patentliteratur entstand. Es muß als bleibendes Verdienst der *BASF* und in der Folge der *I. G.* verzeichnet werden, daß diese neuen Erzeugnisse bald darauf der Lederindustrie übergeben werden konnten und, von Jahr zu Jahr verbessert und erweitert, heute zum Allgemeingut der Lederindustrie gehören. Das außerordentlich große Lösungsvermögen der synthetischen Gerbstoffe für schwerlösliche pflanzliche Gerbstoffe und Extrakte darf für die Zukunft der Gerbextraktindustrie besonders hoch bewertet werden.

Rohstoffe. Sämtliche Gerbstoffwerte beziehen sich auf die „Filtermethode", die Farbenangaben auf das Tintometer von LOVIBOND.

Quebrachoholz (Bois de Quebracho, Quebracho logs). Dieses Holz stammt von einem nur in Südamerika, u. zw. in Argentina, Paraguay und Uruguay, vorkommenden Baum, Quebracho colorado (Schinopsis Balansae, Quebrachia Lorentzii). Dieser Baum kommt nicht in zusammenhängenden Wäldern vor, sondern vereinzelt oder in Gruppen in den südamerikanischen Urwäldern. Er erreicht eine sehr bedeutende Höhe (bis zu 20 *m*). Die hauptsächlichsten Fundstellen sind die Provinzen Santa Fé, Santiago del Estero, Formosa und der Gran Chaco. In den beiden ersten Provinzen findet man in den von der Bahn durchzogenen Gebieten nur noch wenige Bäume, und es müßten die fern liegenden, noch quebrachoreichen Gegenden erst durch Bahnen erschlossen werden. Das Hauptvorkommen ist heute der Gran Chaco, dessen Holz auch am meisten geschätzt wird. Weniger beliebte Holzarten sind Quebracho s. Yago und Empedrado. Zur Extraktion eignet sich nur das rote Kernholz. Das Stammholz und die armdicken Äste werden im Walde an Ort und Stelle entrindet und von dem Splintholz befreit. Dieses enthält nur 3–4% Gerbstoff und ist von heller Farbe. Das rote oder rotgelbe Kernholz wird in Stücke von 3–4 *m* zersägt (die „Rollizos") und mit Ochsen durch den unwegsamen Urwald bis zum Parana- oder Paraguaystrom, dem Pilkomayofluß, dem Bermejo oder zur nächsten Feldbahn geschleppt, von wo es entweder in die dortigen Extraktfabriken oder zur Ausfuhr gelangt. Der Quebrachobaum ist kein ausgesprochener Tropenbaum. Weitaus die besten Waldbestände befinden sich zwischen 27, 30 und 31° südlicher Breite, wo die Temperatur selten +40,5° überschreitet und im Winter selten unter –2,2° fällt. Die besten Bäume wachsen in den südlichen Ausläufern ihrer Zone; gegen den Äquator zu verschlechtert sich die Qualität. Während früher das beste ausgesuchte Holz nach Europa ausgeführt wurde, bleibt es jetzt in den großen Extraktfabriken Argentinas und Paraguays, wo es auf Festextrakt verarbeitet wird. (Beste Holzsorten: Exportacion und Typo Fabrica; schlechtere Holzsorten: Ragone mit viel Astholz und Abfall, Pica oder Podrido, von Würmern zerfressen und vermodert, Campana, umgefallene Bäume.) Die Kernfäule ist eine sehr ernste Erscheinung am Quebrachobaum. Ganz gesund aussehende Stämme sind stellenweise innen hohl und mit einem roten Pulver ausgefüllt, das nur ganz geringe Mengen Gerbstoff enthält und Brühen von dunkelroter Farbe liefert. Die Kernfäule, die in viel stärkerem Ausmaße die Quebrachobäume Paraguays befällt als jene Argentinas, ist zum Teil auf die viel größere Feuchtigkeit in Paraguay, hervorgerufen durch die ungeheuren Überschwemmungen des Paraguaystromes, zurückzuführen, zum Teil auch auf einen großen Bohrwurm, der tiefe Löcher in den Stamm bohrt, durch welche Wasser und Sporen eintreten und die Kernfäule einleiten (KERR, *Gerber* **1921**, 164). Das Quebrachoholz ist ein besonders hartes Holz, wie schon der Name sagt: quebrar = brechen, hacha = Axt. Sein *spez. Gew.* beträgt 1,2–1,4, es schwimmt demnach nicht auf dem Wasser. Das Kernholz enthält rund 20% Gerbstoff bei 14,5% Feuchtigkeit, die Schwankungen betragen bei gesundem Holz 18–23%. Faules Holz enthält bis zu 7% herunter. Die jungen Stämme sind reicher an Gerbstoff als die alten dicken (POLLAK, *Collegium* **1912**, 65). Quebrachoholz enthält nur sehr geringe Mengen zuckerartiger Nichtgerbstoffe und wenig Lignin (POLLAK, *Collegium* **1915**, 435). Ungefähr 1/3 des enthaltenen Gerbstoffes ist in Wasser schwer löslich (Quebrachoschlamm, Phlobaphene). Die Rinde des Quebrachoholzes, die ebenfalls im Walde bleibt, enthält 4–6% Gerbstoff und liefert einen pharmazeutisch verwendbaren Auszug. Der durchschnittliche Wassergehalt des Holzes, so wie es in die europäischen Fabriken gelangt, beträgt 17–21,5%.

Kastanienholz (Bois de Châtaignier, Chestnut, Castanea vesca Gärtner vulgaris, Castanea sativa Müller). Dieses stammt von der Edelkastanie, die in Europa und Nordamerika weit verbreitet vorkommt. Die Hauptvorkommen sind in Europa: das südliche Frankreich, Corsica, Italien, Spanien, der Kanton Tessin, Jugoslawien, Südsteiermark, die Krimm, die Gebiete am Schwarzen Meer zwischen Tuapse und Suchum, in geringerem Maße das westliche Transkaukasien, die beiden Ufer des Bosporus (Belgrader Wald), ferner in geringen Mengen auch die Pfalz, der Schwarzwald, die Bergstraße. In Nordamerika, wo außerdem die Kastanieneiche, Chestnutoak (Quercus Prinus L.) vorkommt, handelt es sich um Castanea dentata, die in den südlichen Ausläufern des Appalachiagebirges, den Staaten Kentuky, Nord-Alabama, Ost-Tennessee, West-Carolina, Nord-Georgia und Virginia wächst. Der Kastanienbaum wächst nicht auf Kalkboden, meist in Urgestein. Die Bäume in bergigem Gelände sind reicher an Gerbstoff als in der Ebene und besitzen helleres, meist auch gesünderes Holz; das Holz der Ebene ist oft rot. Kastanienholz kommt in Frankreich und jetzt auch in Jugoslawien entrindet zur Extraktion und wird demnach in diesem Zustande geliefert. Das Stammholz wird bereits im Walde von der Rinde befreit und meist in Stücke von ungefähr 1,25 *m* zersägt und so verladen. Bis zur Eisenbahn wird es meist durch Maultiere oder Fuhrwerke befördert, doch sind auch Seilbahnen auf weite Entfernungen in Verwendung, die das Holz unmittelbar in die Fabrik bringen. In Italien wird meist mit der Rinde extrahiert. Der Wassergehalt des frisch gefällten Holzes beträgt 70% und geht beim Lagern im Walde und im Fabrikhof auf 45% zurück. Zur Raspel gelangt es meist mit ungefähr 30% Feuchtigkeit. Das Astholz ist minderwertig, gerbstoffarm, aber sehr hell; es darf dem Stammholz nur bis zu einer gewissen Stärke beigemischt werden; dagegen enthalten die Wurzeln viel Gerbstoff von etwas dunklerer Farbe (POLLAK, *Collegium* **1912**, 63; FREY-LEINBACH, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **1925**, 457). Man verwendet sowohl das Holz der Wildlinge

als auch gepfropfter Bäume; letztere enthalten mehr Gerbstoff. Da die Kastanie als Obstbaum gilt, untersteht sie nicht dem Forstgesetz und wurde lange Zeit planlos abgeholzt und den Extraktfabriken zugeführt. Die sehr schnell nachwachsenden Schößlinge wurden in den Gegenden freier Ziegenweide, z. B. in Corsica, meist abgefressen und starben ab. Erst in letzter Zeit wird unter Mithilfe der interessierten Kastanienextraktfabrikanten die Wiederaufforstung planmäßig betrieben und hat in vielen Gegenden zur Wiedererstehung der Kastanienselven geführt. Der durchschnittliche Gerbstoffgehalt beträgt 7–10%, bei einem Wassergehalt von 14,5%. Das Holz Corsicas ist etwas reicher und kann in manchen Lagen auch 14% enthalten. Der Gerbstoffgehalt 25–30jähriger Bäume im Kaukasus beträgt nach unkontrollierbaren Mitteilungen 10–11% bei 14,5% Wasser. Das Kastanienholz Nordamerikas soll in nördlichen Lagen 7–8%, in südlichen Lagen 10–11% Gerbstoff enthalten (14,5% Wasser), (POLLAK, *Gerber* 1922, 83; FREY-LEINBACH, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 1925, 457–470); nach anderen Angaben liegt der Durchschnitt zwischen 6 und 7%, Wurzelholz enthält bis 17,5%. Die seit einigen Jahren um sich greifende Tintenkrankheit Endothia parasitica (maladie de l'encre, blight) verwüstet in Europa und Nordamerika einen großen Teil der Kastanienbestände, ohne daß es bisher gelang, der Krankheit Herr zu werden.

Eichenholz (Bois de Chêne, Oak): Dieses Holz entstammt den in ganz Europa heimischen Eichen: Stieleiche (Quercus Pedunculata Ehrh., common oak), Steineiche (Qu. sessiliflora Sm., red oak) sowie deren Abarten Qu. robur L., Chêne rouvre und Qu. pubescens, chêne blanc. Die Stieleiche wächst mehr in den Niederungen längs der Flüsse, die Steineiche eher im Hügelland. Letztere ist die in Slawonien und Kroatien hauptsächlich zur Extrakterzeugung herangezogene Abart. Die in Jugoslawien ebenfalls sehr verbreitete Zerreiche (Qu. cerris, bitter oak) enthält nur geringe Mengen Gerbstoff und ist daher unverwendbar. Auch in Frankreich, z. B. in der Bretagne, wird Eichenholz für Gerbextraktzwecke in kleinen Mengen gewonnen. Von großer Bedeutung sind außer Jugoslawien hauptsächlich Schweden und gewisse Gegenden Südrußlands, insbesondere am Asowschen Meer. In Schweden kommt Qu. robur in zwei Abarten vor, „Järneiche" und „Mareiche". Die Järneiche hat dünnere und glattere Rinde, wächst schneller und hat demnach größere Jahresringe und kleinen Kern. Sie wächst ausschließlich auf fetter lehmiger Erde. Die Mareiche hat gröbere Rinde, schmale Jahresringe und großen Kern, das Holz ist weicher als von Järneiche. Die Mareiche ist für die Gerbextraktgewinnung wertvoller. Das Eichenholz ist zu wertvoll, um vollständig zur Extrakterzeugung herangezogen zu werden; man verwendet deshalb nur schadhaftes Holz und die Abfälle des Bauholzes und der Parkettenindustrie. 1 m^3 Stammholz wiegt 850–900 *kg*. Der Gerbstoffgehalt beträgt nur 4–7% bei 14,5% Wasser. Unter 3% ist das Holz für die Extraktgewinnung nicht mehr lohnend.

Tizeraholz (Tizra, Tizrah, Tesera, Tisra) ist das Stamm- und Wurzelholz von Rhus pentaphylla, das in großen Mengen in Marokko vorkommt und in letzter Zeit an Bedeutung sehr gewonnen hat, da es einen Gerbstoff enthält, der dem Quebrachogerbstoff täuschend ähnlich ist. Das Stammholz enthält 20,5% Gerbstoff bei 14,5% Wasser, das Wurzelholz 28,5% Gerbstoff bei 14,5% Wasser. Der Höchstgehalt dürfte bei 22% liegen. Die Herstellung von Extrakt aus Tizeraholz ist durch das *F. P.* 439784 von 1912 für MARTY und PRADON geschützt (HARVEY, Tanning Materials 92; VOGEL, *Gerber* 1928, 171). Tizeraextrakt ist röter als Quebrachoextrakt, der Gerbstoff des Holzes ist aber leichter löslich.

Fichtenrinde (écorce de sapin, pine bark): Vorläufig kommt für die Gerbextrakterzeugung nur die europäische Rinde in Betracht, die fast ausnahmslos von der heimischen Fichte oder Rottanne (Abies excelsa oder vulgaris Link) geerntet wird. Dies geschieht durch Schälen. Die Rinde läßt sich nur zur Zeit des Aufsteigens der Säfte schälen, demnach im Frühling und Frühsommer. Auch von Bäumen, die während des Winters gefällt wurden und bis zum Eintritt der wärmeren Witterung im Walde liegen blieben, läßt sich die Rinde abschälen. Wird die Rinde solcher Bäume jedoch sofort entfernt, so bleibt ein großer Teil des Holzes daran hängen, die Rinde kann nur in kleinen Stückchen mit dem Beil abgehackt werden; sie ist minderwertig und heißt Reppelrinde. Die in „Rollen" oder „Wellen" im Walde getrocknete Rinde wird oft an Ort und Stelle in Mahlwerken gebrochen oder vermahlen. Die Verladung ist in gebrochenem Zustande bequemer und vorteilhafter, da man den Laderaum voll ausnützen kann. In Rollen ist dies nicht möglich. Für die Extraktion genügt es, wenn die Fichtenrinde gebrochen ist, nicht gemahlen. Die beste Fichtenrinde kommt aus den österreichischen Alpenländern (Kärnten, Steiermark), der Slowakei, Nordböhmen (Karlsbader Gegend), Südböhmen (Klattauer Gegend, Böhmerwald), Bayern, Württemberg, Sachsen, Jugoslawien (Krain, Südsteiermark), Schweden und Rußland. In den beiden letzten Ländern besteht eine bedeutende Fichtenextraktindustrie, die insbesondere in der Sowjetrepublik in größtem Ausmaße ausgebaut wird. In Mittel- und Südeuropa wird derzeit noch wenig Fichtenrinde extrahiert. Die in der Gerberei höher bewertete, zucker- und harzreiche, alpenländische Rinde eignet sich zur Extraktion weniger gut als z. B. die slowakische Rinde. Normalerweise ist die rote, dicke, fleischige und glatte Rinde von 60–80jährigen Stämmen die beste; der Gerbstoffgehalt beträgt im Durchschnitt 10–12% bei 14,5% Wasser.

Hemlockrinde (écorce de hemlock, hemlock bark; Tsuga canadensis Carr.) stammt von der Hemlocktanne (Schierlingstanne), die sich sowohl im östlichen als auch im westlichen Hochland Nordamerikas und Canadas vorfindet. Die beste Rinde liefern die Staaten Pennsylvania und Michigan. Der Gerbstoffgehalt beträgt 10–12%. Die in Britisch-Columbien reichlich vorhandene Rinde einer Abart Tsuga heterophylla Carr., die etwas mehr Gerbstoff enthält, findet noch wenig Verwendung. Die dicke Rinde ist von roter Farbe, ebenso ihr Extrakt und das daraus hergestellte Leder, das lange Zeit eine Spezialität der Vereinigten Staaten war (rotes Gespenst). Heute ist Hemlockrinde nicht mehr in genügenden Mengen vorhanden; sie fällt nur bei der Verarbeitung der Stämme ab, die als kostbares Nutzholz geschätzt werden. Schälwälder wurden nie angelegt. Hemlockextrakt wird vielfach mit dem ebenfalls roten Mangroverindenextrakt verfälscht.

Mangroverinde (palétuvier, mangle, mangrove bark): Diese Rinde kann infolge ihrer überaus großen Verbreitung auf der ganzen südlichen Halbkugel der Erde als der Weltvorrat an pflanzlichen Gerbrohstoffen bezeichnet werden. Leider sind die blutrote Farbe und die wenig günstigen Eigenschaften des darin enthaltenen Gerbstoffes bisher ein Hindernis zu reichlicher Anwendung gewesen. Gemeinsam mit Quebracho-, Myrobalanen-, Kastanien- und Fichtenrindenextrakt verwendet, kann man damit jedoch ein sehr gutes Leder herstellen. Viele Jahre hindurch bildete Mangroveextrakt bis zu 30 ja 40% den stillschweigend geduldeten Zusatz zu Quebrachoextrakt. Die Mangroverinde stammt von einer großen Anzahl Sumpfbäumen, die man als Mangrovevegetation bezeichnet, u. zw. sind die wichtigsten: Rhizophora mucronata Lam., Bruguiera gymnorrhiza Lam., Ceriops Candolleana Arn., Xylocarpus u. s. w. Es sind Bäume mittlerer Höhe und mittleren Alters, die durch ihre freiliegenden Wurzeln ausgezeichnet sind, welche sich weit verästeln. Außer diesen Erdwurzeln besitzen sie noch Luftwurzeln, die sich erst entwickeln, wenn das Brackwasser, in dem die Mangrovevegetation am besten gedeiht, fällt. Sie pflanzen sich leicht durch Setzlinge, die aus den im Wasser schwimmenden Samen entstehen, fort, und es werden damit z. B. auf den Philippinen Mangrovepflanzungen angelegt (JOS. SCHNEIDER jun., *Gerber* **1921**, 53). Die Rinde nimmt durch die im Salzwasser stehenden Wurzeln, aber auch durch Überschwemmungen, welche die Bäume bis zur Krone bedecken, reichlich Kochsalz auf (über 2%), so daß der Kochsalzgehalt des daraus erzeugten Mangroveextraktes zum Nachweis dieses Gerbstoffes dienen kann (THUAU-DE KORSAK, *Collegium* **1911**, 263; POLLAK, *Collegium* **1911**, 313; **1918**, 1). Der durchschnittliche Gerbstoffgehalt der östlichen Mangrovevegetation beträgt 40% bei 14,5% Wasser; man kennt jedoch auch Rinden aus Madagaskar, Celebes, Kenya mit 48% Gerbstoff. Die westliche Mangroverinde (Maracaiborinde), insbesondere aus Südamerika, enthält nur 24–25% Gerbstoff. Man unterscheidet außerdem noch zwischen glatter harter und fasriger Mangroverinde. Die harte Rinde ist außen silbergrau, innen rot und von millimeterstarken drahtförmigen Büscheln aus Calciumoxalat durchzogen. Nach Versuchen, die POLLAK im Jahre 1907 mit ausgelaugter Mangroverinde unternahm, konnte aus dieser bis zu 6–7% Calciumoxalat gewonnen werden (POLLAK, *Collegium* **1918**, 2). Vor einigen Jahren wurden der BHOPAL PRODUCE TRUST LTD. und W. A. FRAYMOUTH in Bhopal Patente zur Gewinnung von Oxalaten aus pflanzlichen Stoffen u. dgl. erteilt (*D. R. P.* 439465, *E. P.* 208684; *F. P.* 565071). Mangroverinde läßt sich sehr leicht auslaugen. Auf den indischen Inseln, insbesondere Borneo und neuerlich auf den Philippinen, bestehen Mangroveextraktfabriken, die einen Festextrakt erzeugen, der unter der Bezeichnung „Cutch“, Khaki Cutch, Super Cutch, Bakan Cutch (von „bakauan“, wie die Eingeborenen in Manilla die Rhizophora-Bäume bezeichnen) in den Handel kommt. Er darf mit dem aus Catechu erzeugten echten „Cutch“ nicht verwechselt werden.

Mimosarinde (écorce de Mimosa, Wattle bark) ist die Rinde von hauptsächlich drei Akazienarten, nämlich: Acacia decurrens = A. mollissima Willd., A. dealbata Link., A. pycnantha. Man kennt sie auch unter der Bezeichnung: Black (schwarz) Wattle, auch Green (grün) W., Golden (gold) W., Silver (silber) W., je nach Herkunft und gewissen äußeren Merkmalen. Das Heimatland der Mimosa ist Australien; doch entwickelte sich der Baum ungleich günstiger nach seiner Anpflanzung in Natal (Südafrika), wo große Schälwälder angelegt wurden, die als Züchtung einer gerbstoffhaltigen Pflanze einzig dastehen und für die Zukunft der pflanzlichen Gerbrohstoffversorgung von größter Wichtigkeit sind. Die Mimosarinde wird nach ungefähr 8 Jahren geschält; sie ist dann am reichsten an Gerbstoff, enthält durchschnittlich 32% bei 14,5% Wasser; gewisse Arten und Rinden in gewissen Gegenden enthalten bis 40% Gerbstoff, der von rötlicher Farbe ist und dem Quebracho nahe steht. Die Rinde ist außen silbergrau bis schwarz, innen bräunlichrosa und von faseriger Struktur. Sie wird an Ort und Stelle in Südafrika zu Festextrakt verarbeitet. Die größte Anlage dieser Art befindet sich in Durban und gehört der FORESTAL LAND TIMBER & RAILWAY CO., die auch den größten Teil des Quebrachomarktes beherrscht.

Sumach (Schmack; sumac, sumach): Von den vielen, teils in den Mittelmeerländern, teils in Amerika heimischen Arten ist für die Extrakterzeugung nur der Sicilianer- oder Palermosumach (Rhus coriaria L.) wichtig. Seine Blätter sind einfach und unpaarig gefiedert. Guter Palermosumach enthält bis 32% Gerbstoff, durchschnittlich 25%. Man unterscheidet „maskolino“ (25%) und „feminello“ (20%). Die im Juli und August geernteten Blätter werden getrocknet und in dieser Form extrahiert. Vorher werden sie durch Luftsichtung von Sand, Staub u. dgl. gereinigt und gesiebt (Ventilato). Der Verlust beträgt hierbei 18–20%. Außer diesem Blättersumach kennt man noch den gemahlenen Sumach, der durch Vermahlen der trockenen Blätter in Mühlen entsteht. Dieses Pulver, „Molito“ genannt, dient nur zur direkten Gerbung; es ist natürlich großen Verfälschungen ausgesetzt, die man allerdings auch bei Blättersumach oft genug antrifft. Insbesondere werden zur Verfälschung mindere Sumachsorten, wie die Blätter von Rhus. cotinus L., dem auf dem ganzen Balkan wild wachsenden Perückenbaum, der meistens als bulgarischer Sumach gehandelt wird und Brühen mit rötlichem Stich liefert, herangezogen, außerdem aber auch Blätter anderer Pflanzen, wie Pistacia lentiscus (lentisque), ein im Mittelmeergebiet in großen Mengen wild wachsender niedriger Strauch mit kleinen ovalen Blättern (13,7% Gerbstoff, 18,4% Nichtgerbstoffe, 12,0% Wasser), ferner Blätter des Erdbeerbaumes (arbousier; Arbutus Unedo L.[1]), dem Lorbeerblatt ähnlich, nur kleiner (8,9% Gerbstoff, 22,9% Nichtgerbstoffe, 12,0% Wasser) und des Tamarixstrauches (8–10% Gerbstoff) (POLLAK, *Collegium* **1912**, 64). Guter Palermosumach enthält einen fast weißen Gerbstoff, der, bei niedriger Temperatur vorsichtig ausgelaugt, einen Extrakt von sehr wertvollen Eigenschaften liefert, welcher dem Leder eine fast weiße Farbe erteilt. Deshalb ist jede Verfälschung mit anderen Sumacharten und anderen Blättern, die meist rötliche Färbungen liefern, besonders schädlich. In den letzten Jahren werden sehr erfolgreiche Anbauversuche mit Rhus coriaria auf Cypern vorge-

---

[1] Aus den erdbeerartigen großen Früchten wurde die berühmte attische „Komara“ oder „Kumara“, ein berauschendes Getränk, hergestellt.

nommen. Die geernteten Blätter sind fast ebenso gut wie echter Palermosumach und werden bereits dort zu Sumachextrakt verarbeitet. Der Gerbstoffgehalt des Cypernsumachs beträgt 25–27%.

Gambir (gambier; s. auch Bd. **III**, 116). Die jungen Zweige samt Blättern einer Lianenart, Uncaria Gambir Roxb. (Nauclea Gambir), U. acida, U. Bernaysii, die in den Settlements, dem Malaiischen Archipel und Niederländisch-Indien, insbesondere auch auf Sumatra, in großen Plantagen gezüchtet wird. Zum erstenmal werden die Zweige nach 18 Monaten geschnitten (nach anderen Angaben erst nach 3 Jahren), dann zweimal des Jahres. Eine solche Pflanzung soll 10–15 Jahre ertragsfähig bleiben, wird aber meist schon nach 6 Jahren verlassen, da der Boden bald erschöpft ist und Düngung sich nicht lohnt (KÖRNER, Ledertechn. Rundschau **1928**, 170). Der Gerbstoffgehalt der Blätter beträgt in frischem Zustande etwa 6% bei einem Wassergehalt von 62%. Trocknen der Blätter zwecks Ausfuhr ist nicht möglich und würde sich auch nicht lohnen. Die Gambirpflanzungen sind oft großen Verheerungen durch Insekten und Ungeziefer ausgesetzt, was großen Einfluß auf den Preis des Extraktes hat.

Catechu (cutch; s. auch Bd. **III**, 116). Das Kernholz der Acacia Catechu Willd, eines in Indien und Burma wachsenden Baumes, das 6–8% Gerbstoff enthält, ist das Ausgangsmaterial für den bereits in frühen Zeiten in Indien bekannten Extrakt. Der Baum findet sich auch im tropischen Ostafrika, wird dort jedoch nicht zur Extraktgewinnung verwendet. In Südindien wird auch aus dem Holz der Acacia Suma Kurz und A. Sundra DC Catechu gewonnen.

Myrobalanen (le myrobalan, myrobalans, myrobalams). Die getrockneten Früchte verschiedener in Indien wachsender Terminalia-Arten. Die größte Bedeutung besitzt Terminalia Chebula Retz; weniger wichtig sind T. citrica und T. bellerica. Die Chebula- auch Black- (schwarze) Myrobalane hat die Form einer kleinen Citrone oder großen getrockneten Pflaume, besitzt eine gelblichbraune gefurchte Haut und im Innern einen harten Steinkern. Die Früchte werden nach dem Ursprungsland bezeichnet, u. zw.: Bhimlies, Rajpores, Jubbelpores, Vingorlas und Madras-Coast (Küste). Bhimlies und Jubbelpores sind am meisten geschätzt. Gute Ware enthält 35–40% Gerbstoff (bei 14,5% Wasser); für die Extraktbereitung darf man aber nicht nur auf den Gerbstoffgehalt sehen, sondern besonders auch auf die Farbe. Sekundaware, mindere und beschädigte Früchte, geben anstatt hellgelber Brühen solche von brauner Farbe. Der Kern enthält nur 2–5% Gerbstoff, die im Handel befindlichen entkernten Myrobalanen enthalten bei 14,5% Wasser über 50% Gerbstoff, sind jedoch für die Extraktion weniger geeignet; außerdem weiß man nicht, was für Ware vorliegt.

Valonea (valonées, valonia). Dies sind die großen Fruchtbecher verschiedener in Kleinasien, den griechischen Inseln und längs der Dardanellen wachsenden Eichenarten (Quercus aegilops Lin.; man unterscheidet Qu. macrolopis und Qu. Valonea). Handelsüblich teilt man sie ein in Smyrnaware, Inselware und Dardanellenware. Die Smyrnaware ist nicht nur am reichsten an Gerbstoff, sondern auch am wenigsten durch Erde und Schmutz verunreinigt; sie liefert auch die hellsten Brühen. Zur Extrakterzeugung wird nicht nur die ganze Valoneafrucht verwendet, sondern auch „Trillo" (beard, 42% Gerbstoffe), das sind die gerbstoffreichen Schuppen des Fruchtbechers, mit welchem man das Rohmaterial verbessern kann. Gute Smyrnaware enthält 30–32% Gerbstoff bei 14,5% Wasser. Dardanellenware enthält 26–28% Gerbstoff bei 14,5% Wasser.

Weniger wichtig für die Gerbeextrakterzeugung sind noch folgende Rohstoffe: Mallettorinde (Mallet, Malet, Maletto, Mallet Bark) ist die innere Schicht der Rinde des braunen (brown) Malletbaumes, Eucalyptus occidentalis Endl., var. adstringens Maiden, der in Westaustralien heimisch ist. Die Rinde enthält im Durchschnitt 42% Gerbstoff bei 14,5% Wasser, der leicht löslich und von schön brauner Farbe ist. Mallettorinde war sehr geschätzt, doch ist dieser Gerbrohstoff infolge Raubbaus heute nur in kleinen Mengen erhältlich; man ist bemüht, den Baum wieder anzupflanzen.

In Süd- und Mittelamerika werden verschiedene Gerbrohstoffe meist an Ort und Stelle zu Extrakt verarbeitet. Die Extrakte haben meist nur örtliche Bedeutung wie Guara, ein Gemisch aus verschiedenen Pflanzen und Pflanzenteilen Südamerikas, Ulmo, der Extrakt einer Rinde in Chile, Palmetto aus den Blättern einer Palme (Serenoa serrulata Hook) in Florida und die in letzter Zeit vielfach besprochene sibirische Badanwurzel (Saxifraga crassifolia) mit 20,0% Gerbstoff und 21,0% Nichtgerbstoffen.

Genügend und gutes Wasser ist von größter Wichtigkeit. Obwohl zur Extraktion das aus den Verdampfern kommende Brüdenwasser verwendet wird, reicht dieses meist nicht aus. Das zur Extraktion verwendete Wasser darf nicht zu hart sein, darf nur die normal in Wasser enthaltene Menge Eisen aufweisen und soll insbesondere auch nicht viel Chloride enthalten, was bei Fabriken in der Nähe des Meeres oft der Fall sein kann. Die vorübergehende Kalk- und Magnesiahärte (Carbonathärte) ist nicht so gefährlich, da sie bei Siedehitze verschwindet und die ausflockenden Carbonate in den schwächsten Brühen auf dem erschöpften Extraktionsgut so gut wie keinen Gerbstoffverlust herbeiführen können; überdies wirkt das ausgelaugte Gut als Filter, so daß Kalk und Magnesiumcarbonate im letzten Diffuseur zurückbleiben. Eine gewisse bleibende Härte (Gipshärte) ist z. B. zur Erzielung gut ausflockender Kastanienholzbrühen von Vorteil.

Darstellung. Die Gerbextrakte werden im Tag- und Nachtbetrieb erzeugt, da jeder Stillstand große Gerbstoffverluste und Verschlechterung der Qualität durch Abkühlung und Oxydation, oft auch durch schnell eintretende Gärung zur Folge hat. Die Kastanienholz- und Eichenholzextraktfabriken müssen mit der Verfeuerung des ausgelaugten Holzes vollkommen auskommen, selbst wenn sie Festextrakte herstellen. Eine Quebrachoextraktfabrik braucht meistens auch Kohle, da das Zerkleinern des harten Holzes viel Dampfkraft verschlingt. Die Rindenextraktionen, insbesondere von Mangrove, brauchen immer fremdes Heizmaterial; doch ist an Ort und Stelle meist

Holz genug vorhanden. Myrobalanen, Valonea und Sumach sind ebenfalls auf Kohle angewiesen. Je mehr Holz in 24^h verarbeitet wird, desto weniger fremdes Heizmaterial wird notwendig sein. Das ausgelaugte Extraktionsgut kommt meist mit einer Feuchtigkeit von 60% aus der Extraktionsbatterie. Quebrachoholz liefert bei 55–50% Feuchtigkeit 1600–1700 *Cal.*, Kastanienholz bei 60% 1250 *Cal.* Das ausgelaugte Gut kann entweder naß verbrannt werden, was vorteilhafter und einfacher ist, oder nach dem Vortrocknen. Die meisten Feuerungen für ausgelaugtes Holz schließen eine Vortrocknung in sich. Für Kastanienholz eignet sich sehr gut die Planrostfeuerung von JOYA in Grenoble, bei welcher das nasse Holz vor dem Kessel in Haufen aufgeschichtet wird und durch Schlitze auf einen Planrost fällt, wo eine Art Destillation einsetzt. Die Verbrennungsgase treten in eine Verbrennungskammer ein und verbrennen dort mit langer Flamme. Andere Feuerungen sind die GODILLOT-Feuerung, welche als eine Art Generator anzusprechen ist, und verschiedenartige Treppenrostfeuerungen (BÖTTGER & CIE., Dresden), bei denen die Flamme zurückgeführt wird und das nasse Holz trocknet. Da im oberen Teil des Treppenrostes das Trocknen unter starker Dampfentwicklung vor sich geht, was die Temperatur des Heizraumes stark herabsetzen würde, hat PAWLOWITSCH diese obere Zone durch eine senkrechte Zwischenwand abgetrennt und leitet durch Öffnungen den Dampf direkt in die Flammrohre (PAWLOWITSCH, *Feuerungstechnik* **14**, Heft 14 und 15). Noch besser wäre es, den Dampf ganz abzusaugen. Zu erwähnen wäre noch die Muldenfeuerung und die Trommelfeuerung (POLLAK, *Collegium* **1912**, 537). Auf der Feuerung von JOYA beträgt der Verdampfungseffekt des nassen Kastanienholzes (60% Wasser) 1400 *kg*. Auf der Feuerung PAWLOWITSCH belief er sich für verbranntes ausgelaugtes Eichenholz (57% Wasser) im Durchschnitt auf 1500 *kg*. In der Trommelfeuerung lieferte nasses Quebrachoholz einen Verdampfungseffekt von 2150 *kg*. In den Vereinigten Staaten werden meist mechanische Roste (stokers) verwendet; man heizt dort meist mit Kohle, da das ausgelaugte Kastanienholz noch auf Zellstoff weiterverarbeitet wird.

Zur Vortrocknung des nassen Holzes dient unter anderem der Trockenturm von A. HUILLARD, Surèsnes sur Seine, der von der SCHWEIZERISCHEN METALLURG. GESELLSCHAFT, Muttenz, gebaut wird. Meistens scheitert die Vortrocknung an den Kosten der Bewegung des nassen Holzes bis zu einer Höhe von etwa 15 *m*. Die Asche des Holzes ist meist rein weiß, enthält aber nur noch sehr geringe Mengen Kalisalze.

Zwecks Verminderung der Feuchtigkeit des nassen Holzes und insbesondere der Rinden benutzt man Pressen mit geriffelten Walzen. Aus Holz wird allerdings nur wenig Wasser abgepreßt, so daß sich das Pressen nicht lohnt; dagegen ist es bei der Extraktion von Rinden, Früchten u. dgl. von Vorteil. Besonders gut bewährt sich neuerdings die Schnecken-Lohpresse von PAUL NEUBÄCKER, Danzig, mit welcher man nasse Rinden auf 40–45% Wasser abpressen kann. Dies ist natürlich ein großer Gewinn.

Zerkleinerung des Holzes und der Rinden. Das Holz wird meist zu kleinen Spänen von 3 *mm* Dicke geraspelt; größere Späne werden davon getrennt und gehen durch eine Splittermühle. Das harte Quebrachoholz wird auf großen Raspeln (150–200 *PS*) mit Kolbenvorschub geraspelt, die einen sehr beträchtlichen Kraftverbrauch haben. Man rechnet mit 20 *kg* Holz je 1^h und 1 *PS*. Diese Maschinen werden von GEBR. BURBERG, Mettmann bei Elberfeld, W. RITTER, Altona, und DUCHÈSNES, Le Hâvre, als Spezialität gebaut. Für Kastanienholz genügen kleinere Maschinen mit geneigter Rinne, in welche die meist auf 1,25 *m* gekürzten Stämme geworfen werden. Diese Raspeln machen 350–450 Umdrehungen je 1′ und erfassen das Holz dadurch so fest, daß ein Zuführen mit Kolbenschub nicht nötig ist. Gebaut werden sie von JOYA, Grenoble, und LUMPP & CIE., Lyon. Das Raspelgut aus den großen Raspeln mit Kolbenvorschub gegen den konischen Messerkopf ist feiner

und gleichmäßiger als jenes aus Maschinen der letztbeschriebenen Konstruktion; doch genügt es für Kastanienholzextraktion vollkommen; außerdem ist der Kraftverbrauch viel geringer, da das Bremsen des Vorschubkolbens wegfällt. Man rechnet 50—60 *kg* Holz je 1 *hPS*. Das geraspelte Holz wird entweder mit Becherelevator oder besser mit Exhaustor auf den Holzboden über der Extraktionsbatterie befördert, wobei eine Staubscheidung und Verteilung stattfindet, so daß z. B. je eine Füllung für den Extraktionsbottich (Diffuseur) in abgemessenen Kästen bereitgestellt wird. Die Rinden werden, falls sie in Rollen oder Bündeln vorliegen, auf Abkürzmaschinen geschnitten oder auch direkt in Rindenbrechern zerkleinert. Früchte werden in entsprechend gebauten Mühlen grob zerkleinert. Die Staubsichtung ist wichtig, da der Staub eine große Gefahr für alle Ventile und Armaturen bedeutet.

Extraktion (s. auch Bd. IV, 793). Bei einer gut geleiteten Extraktion trachtet man darnach, von dem im frischen Extraktionsgut befindlichen Gerbstoff so viel und so schnell wie möglich bereits in der ersten Brühe zu gewinnen, damit er Zersetzungen und der Oxydation im weiteren Verlaufe der Extraktionsarbeit entzogen wird. Alle Gerbstoffe sind mehr oder weniger empfindlich gegen hohe Temperaturen und den Sauerstoff der Luft. Wirkliche Kochtemperatur verträgt eigentlich nur Quebracho; besonders empfindlich sind Kastanien- und Eichenholz, Sumach und Valonea. Der durch längere Kochdauer bei hoher Temperatur gefundene Mehrgehalt an löslichen Nichtgerbstoffen stammt aber nicht allein von der Zersetzung des Gerbstoffes her, sondern in erhöhtem Ausmaße von der Aufschließung der Holzfaser, Hemicellulosen u. s. w. Dies gilt bis zu einem gewissen Maße auch für die sog. unlöslichen Stoffe. Man führt deshalb die Extraktion am besten so, daß man den Extraktionsbottich, der das frische Extraktionsgut enthält, mäßig heiß, bei 60—80°, je nach Art des Gerbrohstoffes, einstellt und, je mehr das Gut ausgelaugt ist, die Temperatur steigert, so daß der letzte, schlechteste Extraktionsbottich oder auch noch die zwei vorhergehenden Siedetemperatur besitzen. Man geht mit Vorteil sogar noch weiter und setzt auf den letzten Bottich heißes Wasser aus einem Autoklaven, in welchem es unter 2 *kg* Druck stand. Die Menge starker Brühe, die man von dem frischen Extraktionsgut abzieht, nennt man den Abzug, und man arbeitet z. B. mit $1^1/_2$fachem, 2fachem bis 4fachem Abzug, d. h. Anzahl der Hektoliter, auf 100 *kg* Extraktionsgut bezogen, die sich im Extraktionsbottich befinden. Je kleiner der Abzug, desto stärker sind die Brühen (jus faible, bouillon). Je mehr Flüssigkeit über das Extraktionsgut fließt, desto besser ist in der Regel die Auslaugung. Diese soll bei Kastanien-, Eichen- und Quebrachoholz nur 0,3—0,8% Gerbstoff (bei 14,5% Wasser) im Gut belassen. Bei gerbstoffreichen, exotischen Gerbrohstoffen, wie Mangroverinde, Myrobalanen u. s. w., geht man nicht weiter als 3%. Die Grenze jeder Auslaugung ist durch die vorhandenen Verdampfapparate und durch wirtschaftliche Kalkulation des Heizmaterials bedingt. Man muß wissen, ob es vorteilhafter ist, weiter auszulaugen und Kohle zu feuern oder etwas Gerbstoff im Holz zu lassen und dafür die Kohle zu sparen. Die zur Extraktion verwendeten Apparate sind entweder Holzbottiche oder Kupferdiffuseure, zu Batterien von 6—12 Stück vereinigt. In den Holzbottichen, die mit oder ohne Holzdeckel gebaut werden, kann man nur bei gewöhnlichem Drucke extrahieren, während man in den Kupferdiffuseuren unter Druck arbeiten kann. Neuerdings baut man auch Holzbottiche mit armierten Deckeln, die einen Druck von 0,5 *Atm.* aushalten. Die innere Einrichtung des Extraktionsbottichs aus Holz (Pitchpine, Lärchenholz) besteht aus einem waagrechten oder konischen Doppelboden und entsprechend großer Dampfschlange. Besonders empfehlenswert sind Zirkulationsvorrichtungen, mittels deren man eine Bewegung der Brühen innerhalb des Bottichs hervorrufen kann. Der Brüheneintritt erfolgt am besten von unten, damit die Luft aus dem frischen Extraktionsgut ausgetrieben wird und die Durchnässung gleichmäßig ist. Bei festbackenden Gerbrohstoffen, z. B. Mimosarinde, bilden sich leicht Kanäle, wodurch die Auslaugung ungleichmäßig

wird und Gerbstoffverluste eintreten. Die Bewegung der Brühen von einem Bottich in den anderen wird entweder durch Pumpen oder durch Überlauf bewirkt. Die Holzbottiche eignen sich besonders für empfindliche Gerbstoffe, wie Eichenholz, Sumach u. s. w. Viel schneller arbeitet man in einer kupfernen Diffusionsbatterie. Hier unterscheidet man verschiedene Systeme. 1. Das alte, in Frankreich früher allgemein gehandhabte System des Auskochens des Extraktionsgutes, wobei jeder Diffuseur, oder wie man ihn in diesem Falle richtiger nennt, jeder Autoklav, ein Körper für sich ist, in welchem das Extraktionsgut mit mehr oder weniger Wasser oft bis zu 2 *kg* Druck ausgekocht wird. 2. Das wahre Diffusionssystem mit Wasserdruck durch die ganze Batterie, ähnlich wie bei den Auslaugeapparaten der Zuckerfabrikation, wobei die beste Brühe auf das frische Gut von unten eintritt und von oben abgedrückt wird, so daß sie das frische Extraktionsgut zweimal durchläuft. 3. Diffusionen mit Zirkulationsbewegung innerhalb des Diffuseurs, welche man nach verschiedenen Patenten konstruiert. Das Überdrücken und Abdrücken in der Kupferdiffusion wird mittels Dampf- oder Luftdrucks vorgenommen (außer bei System 2, wo Wasserdruck herrscht). Das Abdrücken des letzten Diffuseurs mit dem ausgelaugten Gute nimmt man mit Vorteil immer mit komprimierter Luft vor, weil dadurch das Extraktionsgut trockener und weniger heiß herauskommt. Während für Kastanienholz eine Batterie von 6 Diffuseuren genügt, muß man für die meisten exotischen Gerbrohstoffe 8, 10, sogar 12 Diffuseure vereinigen. Die kupfernen Batterien werden von verschiedenen Firmen, wie SCHMIDT, Hamburg, JOYA in Grenoble u. a. m., solche mit Brühenzirkulation von PAUL NEUBÄCKER, Danzig, und BUSS A. G., Basel, gebaut. Im *Schw. P.* 126 188 [1927] und *E. P.* 295 804 [1927] der BUSS A. G. ist ein mit Bodensieb und Umwälzpumpe versehener Extraktor und in die Füllung eintauchenden Filterrohren beschrieben.

An dieser Stelle sollen auch die weit zurückreichenden Bestrebungen hervorgehoben werden, die Extraktion der Gerbrohstoffe unter Minderdruck vorzunehmen. In die Praxis wurde dies erst durch CH. W. NANCE umgesetzt. Die diesbezüglichen Patente sind: *D. R. P.* 374 578 [1921] und *E. P.* 189 872 [1921]. Die Extraktion soll bei 13–38 *mm* Druck und bei 27° vorgenommen werden. Eine derartige Anlage soll in Durban (Südafrika) stehen. Die Verwendung von Rauch- und Auspuffgasen zwecks Hervorbringens einer Bewegung im Extraktionsapparat wurde samt der nötigen Vorrichtung W. A. FRAYMOUTH, J. A. REAVELL und KESTNER EVAPORATOR CO. durch das *E. P.* 178 139 [1920] geschützt.

Klärung und Entfärbung: Die von der Extraktionsbatterie abfließenden Brühen werden, z. B. bei gewöhnlichem Quebracho, nach Entfernung der gröbsten Schwebestoffe und Verunreinigungen sofort eingedampft oder, wie bei Eichenholz- und Kastanienholzbrühen, einer Klärung, Entfärbung und oft auch einer Kühlung unterworfen. Für die Herstellung eines besonderen, in kaltem Wasser klar löslichen Quebrachoextrakts („Triumph“-Patente) werden auch die Quebrachobrühen gekühlt und geklärt. Näheres s. bei den einzelnen Extrakten.

Verdampfung (Konzentration): Die dünnen Brühen, so wie sie aus der Extraktionsbatterie oder aus der Nachbehandlung kommen, spindeln je nach dem Gerbrohstoff und je nach der Extraktionsarbeit zwischen 2–7° *Bé*. Bei Eichenholz 2° *Bé*, Kastanienholz 3–5° *Bé*, Quebrachoholz 4–6° *Bé*. Ebenso wie bei der Extraktion muß man auch bei der Konzentration auf die leichte Schädigung der Gerbstoffe durch die Hitze Rücksicht nehmen. Man nimmt deshalb die Verdampfung stets bei Minderdruck vor und bedient sich hierzu verschiedener Systeme von Mehrkörperapparaten, meist Zwei- oder Dreikörperapparaten (Double-, Triple-Effets) aus Kupfer, ähnlich wie solche in der Zuckerindustrie in Verwendung stehen. Diese müssen dem sehr starken Schäumen und der kolloidalen Beschaffenheit der Extrakte angepaßt sein und besitzen deshalb außer bedeutend größeren Höhenausmaßen besondere Vorrichtungen zur Abscheidung des Schaumes und Verhinderung des Überkochens. Die gebräuchlichsten Apparate sind Röhrenverdampfer; sie besitzen eine sehr große Anzahl meist senkrecht gestellter Röhren, in denen die zu verdampfende Brühe aufsteigt, auf dem oberen Röhrenboden austritt und verdampft.

Man kochte früher meistens so, daß man die dünne Brühe in den ersten Körper einzog und diese bis zu dem letzten Körper mit ansteigender Dichte vorwärts brachte, hierauf im letzten Körper bis zur gewünschten Dichte, meist 25–26° *Bé*, einkochte, indem man immer wieder frische Brühe hinzunahm, um den letzten Körper voll zu halten, bis der „Sud" fertig wurde. Bei dieser Arbeitsweise kocht ein Teil des Sudes natürlich viel länger als die später nachgezogenen Teile, was der Farbe und dem Gerbstoffgehalt schädlich werden kann (Arbeit mit geschlossenem Hahn). Besser arbeitet man, indem man den Brühenzutritt so einstellt, daß die Verdampfung fließend ist und der Extrakt mit der ungefähr gewünschten Dichte fortgesetzt am letzten Körper austritt (Arbeit mit offenem Hahn). Man kann kleine Dichtenunterschiede im Extraktbottich später ausgleichen und arbeitet am besten so, daß der ausfließende Extrakt etwas stärker als notwendig ausfällt, damit man ihn durch Zusatz dünner Brühe einstellen kann. Außer diesen stehenden Verdampfern sind auch noch liegende, z. B. die YARYAN-Verdampfer (Bd. **I**, 29), in Gebrauch. Die gebräuchlichen stehenden Typen werden von FRIEDR. HECKMANN, Berlin, PAUL NEUBÄCKER, Danzig, BRÜNN-KÖNIGSFELDER MASCHINENFABRIK A. G., Brünn, VOLKMAR HÄNIG & Co., Heidenau-Dresden, geliefert. Die Apparate von NEUBÄCKER besitzen eine besonders wirksame Schaumabscheidung. Weite Verbreitung haben auch die Apparate von KESTNER (Bd. **I**, 21) gefunden, in welchen die zu verdampfende Brühe durch sehr enge lange Rohre aufsteigt (Klettersystem). Die Verdampfung ist ausgezeichnet; doch lassen sich die Röhren schlecht reinigen, was bei Gerbextrakten stets notwendig ist, da sich bereits nach kurzer Zeit dicke Krusten aus Phosphaten und Oxalaten bilden, die sehr fest haften und selbst bei den früher beschriebenen Röhrenverdampfern schwer zu entfernen sind.

Das Eindampfen kann nur bis zu einer gewissen Dichte ökonomisch geführt werden; darüber hinaus wird die Verdampfung träge. Dies hängt mit der Viscosität des Extraktes und den in ihm enthaltenen unlöslichen Stoffen zusammen. Die Extrakte verhalten sich bei gleicher Dichte verschieden, und man kann deshalb einen hochviscosen Quebrachoextrakt nicht so weit eindicken wie einen Kastanienextrakt geringer Viscosität. Die Verwendung der Wärmepumpe, die den Brüdendampf auf die für Heizzwecke nötige Spannung komprimiert, wodurch Heizmaterial erspart wird, wurde für die Verdampfung der Brühen vorgeschlagen (TEJESSY, *Collegium* **1920**, 47). Die METALLBANK UND METALLURG. GESELLSCHAFT A. G., Frankfurt a. M., besitzt diesbezügliche Patente (*Schw. P.* 88182 [1919]).

Die Festextrakte werden durch weiteres Eindampfen in Vakuumapparaten, die mit einer festen und einer um die horizontale Achse drehbaren Heizschlange ausgerüstet sind, hergestellt. Der ganze Apparat ist an die barometrische Kondensation und Luftpumpe angeschlossen. Am tiefsten Punkt der unteren Haube befindet sich die Ausflußöffnung. Der Extrakt wird so lange gekocht, bis eine Probe der wurstförmig ausfließenden Masse kurz abreißt und nicht mehr zieht. Ist es so weit, läßt man den Extrakt entweder direkt in Jutesäcke laufen oder in mit Papier ausgelegte Kisten, die 50 *kg* fassen. Nach dem Erkalten werden die Kisten gestürzt und der Extrakt in Säcke eingenäht. Derartige Apparate bauen die Firmen SCHMIDT, Hamburg, PAUL NEUBÄCKER, Danzig, u. a. m. Außer diesem, sozusagen klassischen Apparat gibt es andere stehende oder liegende Typen, bei denen die Verdampfung in Heizröhren vor sich geht; die Mischung wird entweder durch eine archimedische Schraube oder durch einen Propeller hervorgerufen. Die so hergestellten Festextrakte besitzen einen Wassergehalt von 14–17%. Die vorstehenden Apparate eignen sich für Großerzeugung, und man kann 10000 *kg* und mehr in 24^h mit ihnen herstellen. Fester Quebrachoextrakt und bis zu gewissen Grenzen auch Mimosarinden- und Kastanienholzextrakt lassen sich zu Pulver vermahlen. Dies geschieht auf großen Mühlen, wie z. B. der „Perplexmühle" der ALPINA A. G., Augsburg. Für klebende und zusammenbackende Extrakte ist die neue „Kolloplexmühle" derselben Firma

vorzuziehen. Da pulverförmiger Extrakt viel handlicher ist und sich leichter löst, ist man zur direkten Herstellung von Pulverextrakten übergegangen. Als erster darf wohl HUILLARD in Surèsne sur Seine das Verdienst beanspruchen, pulverförmigen Extrakt hergestellt zu haben. Dies geschah auf einem Netz ohne Ende in einer heißen Kammer. Einen ähnlichen Apparat, aber mit Vakuum, bauten VOLKMAR HÄNIG & CIE., Heidenau-Dresden. Die größte Verbreitung haben für diesen Zweck die Dünnschichttrockner oder Walzentrockner (Bd. **I**, 23) erlangt. Diese werden als Einwalzen- oder Zweiwalzentrockner mit oder ohne Vakuum gebaut. Der in dünner Schicht auf die geheizte Walze gebrachte Extrakt trocknet sofort und bildet einen dichten, blasigen Belag, der am Ende der Umdrehung von Messern abgekratzt wird und in Vorratskammern fällt, die man entleeren kann, ohne den Apparat abzustellen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit und Temperatur der Walze hängen von der Art des Extraktes ab und davon, ob im Vakuum oder an freier Luft getrocknet wird. Das Pulver besitzt eine Feuchtigkeit von 3–6%. Da die Heizfläche eines solchen Apparates verhältnismäßig gering ist, die Kosten jedoch nicht unbeträchtlich sind, hat sich die Einführung zumindest in Europa verzögert. Man kann je 1^h und $1\,m^2$ Heizfläche 10–15 *kg* Pulverextrakt herstellen.

Die Zerstäubungsverfahren (s. Trockenapparate) haben sich in der Gerbextraktindustrie wegen der großen Kosten der Einrichtung und des beträchtlichen Raumes, den diese beansprucht, noch nicht eingeführt. Das Ideale wäre natürlich die Zerstäubung der dünnen Brühen; doch dafür wäre ungeheuer viel Raum nötig. Es wurden Versuche nach den Verfahren von KRAUSE, SCHILDE, SIKKATOM (TROCKENANLAGEN GESELLSCHAFT M. B. H., Berlin) angestellt, die sehr schöne Pulverextrakte lieferten; das Pulver war aber meist so leicht und voluminös, daß es in dieser Form kaum versandfähig war. Es ist möglich, daß das in allerletzter Zeit erfundene Verfahren der „NIRO“ A. G., Kopenhagen (Niro Atomiser), mehr Erfolg haben wird.

Die Firma KESTNER, Lille, hat einen eigenartigen Apparat zur Herstellung von Festextrakten in Blöcken konstruiert, welcher den Vorteil hat, daß der Extrakt nur ganz kurze Zeit in Röhrenbündeln ohne Vakuum kocht und nach dem Ausfließen schnell erstarrt.

PARKER hat beobachtet, daß ellagsäurehaltige Gerbrohstoffe nach dem Erhitzen auf 103° im trockenen Zustande bei der folgenden Extraktion mehr Gerbstoff liefern (PARKER, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **1927**, 374; *Collegium* **1928**, 303). Dies wurde unabhängig davon und viel früher der NITRITFABRIK KÖPENICK durch das *D. R. P.* 228 262 geschützt.

Die Gerbeextrakte des Handels. Im folgenden sollen nur jene Arbeitsweisen beschrieben werden, die für den betreffenden Extrakt eigentümlich und wichtig sind.

Quebrachoextrakt: Die in der Hitze braunroten, nach dem Abkühlen rosa gefärbten milchigen Brühen werden zur Herstellung des unbehandelten, rohen Quebrachoextraktes (Typ „ordinary“) durch ein System Überlaufbottiche geleitet, wo sich das Gröbste zu Boden setzt, und auf Festextrakt verarbeitet. Die Zusammensetzung ist aus der folgenden Tafel (S. 678) ersichtlich. Solche Extrakte, die auch unter der Bezeichnung „regulär“ bekannt sind, enthalten große Mengen unlöslicher Stoffe, was ihre Anwendungsmöglichkeit lange beeinträchtigte. Es bedeutete daher eine Umwälzung in der Gerbextraktindustrie und in der Folge für die Schnellgerbung, als es der Firma LEPETIT, DOLLFUS & GANSSER (heute „LEDOGA S. A.“) in Mailand gelang, diese unlöslichen Stoffe (Phlobaphene, Quebrachoharz) durch Behandlung mit Sulfiten (Natriumsulfit und Bisulfit) restlos in Lösung zu bringen, wodurch die sog. „kaltlöslichen Quebrachoextrakte“ entstanden. Dieses Verfahren wurde durch die *D. R. P.* 91603 von 1897 und 167 095 von 1905 geschützt und ist seither Allgemeingut der Gerbextrakt- und Lederindustrie geworden. Man erhitzt den schwerlöslichen Quebrachoextrakt mit einem Gemisch von 1,5–3% Natriumsulfit und

3–6% Natriumbisulfit(Pyrosulfit)pulver (auf Festextrakt berechnet) und der nötigen Menge Wasser mehrere Stunden unter Rühren in einem offenen Holzbottich oder mit 6–7% Bisulfitpulver in einem Autoklaven, der mit Rührwerk versehen oder selbst um eine Achse drehbar ist, auf 120°, bis der Extrakt in kaltem Wasser klar löslich ist und, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, klar bleibt. Dem „sulfitierten" Extrakt setzt man geringe Mengen schwefelsaurer Tonerde oder Alaun und etwas verdünnte Säure zu, wodurch er dem Leder eine gelbliche Farbe verleiht, im Gegensatz zu rohem Quebrachoextrakt, der ein rötliches Leder liefert. Eine besonders stark sulfitierte Extraktmarke ist unter dem Namen Mimosa D bekannt. Dieser Extrakt hat mit wirklichem Mimosarindenextrakt nichts zu tun; er ist ein reiner, stark sulfitierter Quebrachoextrakt, der dem Leder eine ähnlich hellrosa Farbe verleiht wie Mimosarindenextrakt. Eine andere sehr bekannte Marke sulfitierten Quebrachoextraktes ist Crown der FORESTAL CO. Während durch die Sulfitierung das Gerbstoffmolekül chemisch verändert wird, da ein beträchtlicher Teil der schwefligen Säure organisch gebunden ist (LEPETIT, *Collegium* **1903**, 225; *Chemische Ind.* **26**, 223 [1903]; STIASNY und ORTH, *Collegium* **1924**, 23 ff., 95), enthält der nach dem *D. R. P.* 212876, *Ö. P.* 35053, 39071, 43099, 53591, 54052 und 58302 (POLLAK, REDLICH, WLADIKA u. a.) hergestellte kaltlösliche Quebrachoextrakt (Triumph der WILSDORFER GERBEXTRAKT A. G.) den vollständig unveränderten löslichen Gerbstoff. Dieses Verfahren besteht in einer besonders vollkommenen Trennung des löslichen Quebrachogerbstoffes von den unlöslichen Phlobaphenen unter Kühlung durch schwach alkalische mehrmalige Auflockerung und Ausflockung durch die berechnete Menge Säure, wodurch die schwerlöslichen, sehr voluminösen Bestandteile auf das geringste Volumen verkleinert werden und keinerlei löslichen Gerbstoff mehr enthalten. Es bleiben nach den mechanischen Trennungen schließlich nur 3–5% unlöslicher Gerbstoff zurück, der in bekannter Weise sulfitiert, aber dem reinen kaltlöslichen Hauptprodukt natürlich nicht beigemengt wird. Während die sulfitierten Quebrachoextrakte sehr schnell und leicht in das Leder eindringen, haben sie den Nachteil, daß sie das Leder schlecht füllen und wenig Gewicht geben (JETTMAR, Pflanzliche Gerbmittel und deren Extrakte S. 154). Der Gerbstoff haftet nicht besonders fest und wäscht sich leicht aus. Im Gemisch mit anderen natürlichen Extrakten aber haben die sulfitierten Extrakte sich ausgezeichnet bewährt.

Das bedeutende Lösungsvermögen aromatischer Sulfosäuren und ihrer Kondensationsprodukte (*D. R. P.* 260 379 und 265 415), insbesondere aber der synthetischen Gerbstoffe, für schwerlösliche pflanzliche Gerbextrakte wurde zuerst von der *BASF* praktisch verwertet und ist durch eine große Anzahl Patente geschützt, die auf die *I. G.* übergingen. Durch die Behandlung von Quebrachoextrakt mit den bekannten synthetischen Gerbstoffen, wie Neradolen, insbesondere aber mit Ordoval G, Ordoval 2 G und Gerbstoff F und FC Pulver erhält man vollkommen lösliche Gerbextrakte, in denen das Gerbstoffmolekül nicht chemisch verändert ist, sondern nur einen höheren Dispersitätsgrad besitzt, was unter anderm aus der nur wenig veränderten Essigätherzahl hervorgeht (POLLAK, *Gerber* **1926**, 230). Der Quebrachogerbstoff befindet sich in hochdisperser, kolloidaler, chemisch unveränderter Form und gerbt demnach wie der natürliche Gerbstoff. Gleichzeitig wird die Farbe des Leders günstig beeinflußt. Man verwendet z. B. auf 1000 *kg* Quebrachoextrakt fest 90 *kg* Ordoval G trocken und 90 *kg* Gerbstoff F Ç in Pulver und erhält einen Extrakt, der auf ungefähr 30% Gerbstoff 4,0% Nichtgerbstoffe enthält (*D. R. P.* 284119 [1912] und *Zus. P.* 299 857, 299 988, 393 697 [1921]; *Schw. P.* 87972 [1920]; *E. P.* 144 677, 144 657 [1921]).

Zur Erzielung besonders heller Lederfarben bleicht man den Quebrachoextrakt mit den bekannten Bleichmitteln: Blankit, Deflavit u. s. w. Dies sind entweder Salze der hydroschwefligen Säure oder Formaldehydsulfoxylate nach dem *D. R. P.* 206 166 der *BASF.* C. FEUERLEIN setzt dem Extrakt nach *D. R. P.* 198 782 [1907] etwas

Chromosalz zu. Der Farbenumschlag des Quebrachoextraktes von Rosa nach Gelb durch ganz geringe Zusätze von Tonerde- oder Chromsalzen wird auf die Anwesenheit von Fisetin zurückgeführt (A. G. PERKIN und O. GUMREL, *B.* **29**, 853, 1150; POLLAK, *Collegium* **1918**, 2; JABLONSKI und EINBECK, *Collegium* **1921**, 188, 289; **1925**, 131; MEUNIER und BONNET, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **1925**, 340; MEUNIER und JAMET, ebenda **1926**, 166; GERNGROSS und HÜBNER, *Collegium* **1927**, 426). Für gewisse Zwecke wird der Extrakt auch mit ganz geringen Mengen gelber Farbstoffe, z. B. Auramin, gefärbt. Hier wäre die SIG. SAXE patentierte (*A. P.* 1 297 255) Verwendung von „Osage Orange“, Maclura Aurantiaca, Aurantine, zum Gelbtönen von Gerbextrakten zu erwähnen.

Die Ausbeute an reinem Quebrachoextrakt aus Holz beträgt 95% des durch die Analyse feststellbaren Gerbstoffes. Früher wurden die Quebrachoextrakte vielfach mit Mangroveextrakten verfälscht. Heute findet man als hauptsächlichste Verfälschung Zusätze von Sulfitcelluloseablauge. Myrobalanenzusatz bis 10% verbessert die Farbe. In neuester Zeit wird Quebrachoextrakt mit Tizera- und Urundayextrakt vermischt; doch ist es bisher nicht möglich, einen einwandfreien analytischen Nachweis zu bringen.

Zusammensetzung der verschiedenen Quebrachoextrakte.

	Gerbstoff	Nichtgerbst.	Unlösl.	Wasser	Rot	Gelb
	in Prozenten					
Regulärer Festextrakt (ordinary)	65,0 – 68,0	6,5	8,0 – 11,0	17,5	4,3	7,3
Kaltlösl. sulf. Festextrakt (Crown)	68 – 70,0	10,0 – 12,0	0,0	20,0	6,0	15,9
Kaltlösl. Festextr. „Triumph“ (nicht sulf.) .	76 – 78,0	5,5 – 6,5	0,0	16,5 – 17,5	4,3	12,5
Mit synthet. Gerbst. behandelt	31,0	3,7	0,1	65,2	4,7	6,9
Flüssiger sulf. Quebrachoextrakt	40 – 42,0	4 – 5,0	0,0	53 – 56,0	5,0	11,0

Nach der Schüttelmethode erhält man bei Quebrachofestextrakten ungefähr 3% Gerbstoff weniger. Die Asche beläuft sich bei: „ordinary“ auf 0,5 – 1,2%, „Crown“ 5,0 – 5,5%, „Triumph“ 1,8 – 2,3%. Das p_H der analytischen Lösung beträgt 5 – 6,5.

Kastanienholzextrakt: Die Kastanienholzextraktindustrie zählt in Südeuropa und Nordamerika zu den Großindustrien. Da dieser Extrakt, insbesondere nach England, nicht nur mit garantiertem Gerbstoffgehalt, sondern auch mit Garantie der Farbe (rote Punkte im LOVIBOND-Tintometer) verkauft wird, ist es nötig, die Brühen aus der Extraktionsbatterie zu entfärben (decolorieren). Da es üblich ist, Kastanienholzextrakt auch noch als frei von chemischen Beimengungen zu garantieren, fallen Bleicharbeiten mit Sulfiten, Bisulfiten, Blankit u. s. w. meist fort. Die Entfärbung der Brühen ist meist mit einer Klärung verbunden, um die trübenden, schwerlöslichen Bestandteile (teils Gerbstoffe, Farbstoffe, Hemicellulosen u. s. w.) zu entfernen. Bisher galt die Entfärbung mit Blut (schwarzes Blutalbumin) nach GONDOLO als die beste und billigste. Dieses Verfahren war durch die *F. P.* 130 625 [1879] und *F. P.* 136 046 [1880] geschützt. Man arbeitet am besten so, daß man der Brühe bei ungefähr 65° eine dünne Blutlösung unter besonders gutem und starkem Rühren zusetzt, hierauf abkühlt und absitzen läßt. Das koagulierende Blut nimmt die dunkel gefärbten Bestandteile aus der Brühe und reißt gleichzeitig alle schwerlöslichen und suspendierten Stoffe nieder. Natürlich geht auch etwas Gerbstoff verloren. Je stärker beim Einfließen der Blutlösung gerührt wird, desto geringer ist der Gerbstoffverlust, da die Koagulation früher eintritt als die Einwirkung des Albumins auf den Gerbstoff. Aus diesem Grunde ist auch der Einlauf bei 65° einer Zumischung bei niedrigerer Temperatur vorzuziehen. Die klare Brühe kann nach ungefähr 24^h eingedampft werden. Die gute und ausgiebige Flockenbildung ist von dem p_H der Brühe, den darin enthaltenen Salzen (aus Holz und Wasser) und der Rührbewegung abhängig. Der abgesetzte Schlamm wird entweder nochmals mit heißem Wasser aufgekocht und abgepreßt oder auch direkt auf eine Filterpresse gebracht. Das Filtrieren ist jedoch schwierig und verlangt viel Erfahrung. Der abgepreßte Rückstand enthält ungefähr 15% Stickstoffsubstanz bei 50% Wasser und kann als Dünger verwendet werden; doch ist der beträchtliche Gerbstoffgehalt, der wirtschaftlich bisher

noch nicht zurückgewonnen werden kann, dieser Verwendung schädlich. Bei der Blutentfärbung geht auch bei vorsichtigster Arbeit bis zu 10% des in der Brühe enthaltenen Gerbstoffes verloren; dafür enthält der fertige Extrakt aus dem Blute stammende Milchsäure, was von den Gerbern besonders geschätzt wird. Man verwendet jetzt weniger Blut als früher, da es sehr teuer geworden ist und auch die ganze Kalkulation eine so hohe Belastung für die Entfärbung nicht mehr gestattet. Man arbeitet auch mit Kühlung der Brühen allein oder unter Zusatz geringer Mengen von Flockungsmitteln und trachtet möglichst helles, gesundes Holz ohne Rinde und morsche Stücke zu verwenden.

Von der sehr großen Anzahl anderer, meist durch Patente geschützt gewesener Entfärbungsverfahren sollen die folgenden genannt werden: SIMON & CIE., *F. P.* 223 551 [1892], Blut mit Soda, ROY & BLANC, *F. P.* 225 257 [1893], *D. P. a.* R. 7824 [1893], Ferro- und Ferricyankalium zwecks Niederschlagens von *Fe, Cu, Mn* (manchmal recht gut verwendbar); LANDINI, *D. R. P.* 56304, Bleinitrat (früher sehr viel verwendet, große Gerbstoffverluste, schöne Farbe); COMBRET, *F. P.* 258 305 [1896], *D. P. a.* C 6256 [1897], Bleiacetat (nicht so wirksam wie Nitrat); ferner eine große Anzahl chemischer Verbindungen, insbesondere Salze und Säuren, wie schwefelsaure Tonerde, Sulfite, Oxalsäure, Bariumsalze, allein oder gemeinsam mit anderen Verbindungen unlösliche Niederschläge mit adsorbierenden Eigenschaften bildend, Caseïn, Sojabohnenmehl, extrahierte Ölkuchen, abgetötete Hefe, Zellstoff u. dgl. Von neueren Klär- und Entfärbungsverfahren sei das der SOC. R. ALLENET & CIE., *E. P.* 177 761 [1921] und 117 761 [1923] genannt, das alginsaure Salze verwendet, und das *D. R. P.* 327 085 [1919] von A. RIALLAND, das nach dem *F. P.* 521 458 [1917] und *E. P.* 156 653 [1921] hergestellte alkalische Tannatlösungen und Säure verwenden will.

Die Fabrikation eines guten Kastanienholzextraktes mit weniger als 3,0 roten Punkten (LOVIBOND-Tintometer), geringer Viscosität und gutem Eindringungsvermögen in die Haut ist viel schwieriger als die Fabrikation eines guten Quebrachoextraktes. Die Zusammensetzung der wichtigsten Handelstypen ist:

	Gerbst.	Nichtg.	Unl.	Wasser	Rot	Gelb
Flüssig decoloriert	35,5	10,0	0,5	54,0	2,9	8,8
Fest decoloriert	68,5	16,0	1,5	14,0	2,9	9,0
Pulver, decoloriert	78,0	14,5	0,5	7,0	2,7	8,5
Fest, nicht decoloriert	69,0	15,0	2,0	15,0	4,7	15,5

Nach der Schüttelmethode findet man bei Festextrakten 4—5% weniger Gerbstoff; der p_H-Wert der analytischen Lösung liegt zwischen 3,2—3,6.

Bei der Extraktion in offenen Holzbottichen oder nach dem Diffusionsverfahren gewinnt man 85% des durch die Analyse im Holze festgestellten Gerbstoffes. In den französischen Fabriken ist es üblich, die Ausbeute in Kilogrammen Extrakt von 25 *Bé*, auf das Holz bezogen, zu berechnen. Diese liegt zwischen 18—23%.

Eichenholzextrakt: Die Fabrikation ist jener des Kastanienholzextraktes sehr ähnlich; jedoch sind die erhaltenen Brühen viel dünner und gegen Hitze empfindlicher. Die Durchschnittsfeuchtigkeit des Holzes beträgt 25%. Man arbeitet fast ausschließlich in offenen Holzbatterien. Entfärbung wie bei Kastanie. Der Eichenextrakt ist viel röter. Die Verdampfung muß besonders vorsichtig geleitet werden, da der Extrakt sehr leicht anbackt (anbrennt) und sich schwärzt. Während man bei Kastanie mit Zwei- und Dreikörperapparaten vollkommen ausreicht, werden bei Eichenholzextrakt Vier- und Fünfkörperapparate verwendet. Für Festextrakt ist das Vakuum mit drehbarer Heizschlange ebenfalls zu heiß; man arbeitet im KESTNER-Apparat, jedoch mit Vakuum und etwas breiteren Röhren. Die Brüden aus der Verdampfung enthalten (ebenso wie bei Kastanienholz) beträchtliche Mengen Essig- und Ameisensäure (13 *kg* Essigsäure je 100 *kg* Extrakt), die durch Waschen mit Kalkwasser gewonnen werden können. Auch Furfurol (30 *mg* im Liter) ist in ihnen enthalten (JEDLIČKA, *Collegium* **1909**, 113 ff.; VIÉ, Halle aux Cuirs **1923**, 313.). In neuester Zeit wird auch Eichenholzextrakt in Pulverform hergestellt. Die Zusammensetzung der handelsüblichen Eichenholzextrakte ist folgende:

	Gerbst.	Nichtgerbst.	Unl.	Wasser	Rot	Gelb
Flüssig decoloriert	41,0	15,5	0,3	43,2	5,5	20,9
Pulver decoloriert	68,5	25,0	0,0	6,5	6,6	23,0

Nach der Schüttelmethode findet man bei Festextrakten 5—6% Gerbstoff weniger. Der p_H-Wert der analytischen Lösung beträgt 3,1—3,3.

Mangroverindenextrakt: Der Gerbstoff ist sehr leicht löslich; man erhält mit einer Batterie von 6 Gefäßen zu starke Brühen und zieht es daher vor, in Batterien von 8—10 Gefäßen zu arbeiten und reichlich abzuziehen, z. B. das 4fache. Die Brühen sind fast klar und können sofort eingedampft werden. Die Entfärbung, zwecks Verminderung der roten Farbe, wurde bisher erfolglos versucht. Hierfür wären die Patente: DEUTSCHE VERSUCHSANSTALT F. LEDERINDUSTRIE und ARNOLDI, *D. R. P.* 220021 [1909] mit aktiviertem Aluminium, GES. TAMNUM, *D. R. P.* 242483 [1909] mit Bariumaluminat und verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen (auf 100 *kg* Trockensubstanz 3 *kg* *Ba*-Aluminat und 1,35 *kg* schwefelsaure Tonerde) zu nennen. Am besten wirkt ein kleiner Zusatz von Myrobalanenextrakt oder eine Bleiche mit Blankit u. dgl. sowie auch Beimengung synthetischer Gerbstoffe. Früher wurde Mangroveextrakt, mit Sulfitcelluloseextrakt verschnitten, sogar als Quebrachoextrakt verkauft. Der größte Teil der Mangroveextrakte kommt als Festextrakt (Mangrove Cutch, Khaki Cutch, Super Cutch) aus Borneo und den Philippinen. Die Extrakte werden manchmal schwach sulfitiert.

Mimosarindenextrakt wird in bedeutenden Mengen in Südafrika erzeugt und kommt als Festextrakt in den Handel. Die Extraktion ist nicht schwierig; doch ist es angezeigt, mit Brühenzirkulation zu arbeiten, da das faserige Extraktionsgut leicht verfilzt. Mimosarindenextrakte werden ebenfalls manchmal schwach sulfitiert.

	Gerbstoff	Nichtgerbstoffe	Unlösliches	Wasser	Rot	Gelb
Südafrik. Mimosarindenextrakt . .	68,5	17,0	0,0	14,5	3,5	4,7

Sumachextrakt. Die feinen Extraktsorten werden bei niedriger Temperatur hergestellt. Die Brühen werden geklärt und entfärbt. Hierzu bedient man sich verschiedener Salze, wie Blei-, Barium- und Magnesiumsalze. Die feinsten Erzeugnisse, wobei es nur auf die helle Farbe ankommt, werden sogar über die Tannate hergestellt (BYK-GULDENWERKE, *E. P.* 169722 [1921]). Durch heiße Extraktion hergestellte Sumachextrakte sind nicht klar löslich und setzen reichlich ab. Da der Palermosumach sehr teuer ist, extrahiert man hie und da billigere Sorten und verbessert die Farbe durch Verschnitt mit Galläpfelextrakt. Flüssiger Extrakt zersetzt sich sehr schnell. Einen großen Fortschritt bedeutet daher die Erzeugung von Sumachextrakt in Pulver.

Seine Zusammensetzung ist folgende: Gerbstoff 65,5, Nichtgerbstoffe 25,0, Unlösliches 1,0, Wasser 8,5, Rot 0,4, Gelb 1,1. Die Ausbeute ist von dem Rohmaterial abhängig und beträgt 70—105% Extrakt von 25° *Bé.*

Catechu und Gambir (Terra Japonica). Während Catechu noch heute in primitivster Weise von den Eingeborenen hergestellt wird, erzeugt man Gambirextrakt in neuzeitlich eingerichteten Fabriken. Die bekannteste Handelsmarke ist Asahan-Gambir, der aus Sumatra kommt. Die ersten derartigen Erzeugnisse fanden, insbesondere in der Seidenfärberei, die großen Bedarf hat, nicht den erhofften Anklang, da sie nicht genügend beschwerend wirkten. Dies konnte auf den Einfluß der langen Verdampfungszeit in den Mehrkörperapparaten zurückgeführt werden, wodurch der Dispersitätsgrad des Gambirgerbstoffes und die Krystallisationsfähigkeit des in ihm enthaltenen Catechins, verglichen mit altgewohnten Extrakten, empfindlich verändert und beeinflußt wurde. Ausführliches hierüber KÖRNER, Ledertechn. Rundschau **1928**, 81, 98, 123, 141, 153, 166, 180, 191, 228, 244. Neuerdings wird das Catechin aus dem Extrakt gewonnen. Ein E. H. BRAY und der INDIAN WOOD PRODUCTS CO. LTD., Calcutta, erteiltes *E. P.* 161431 [1920] schützt ein solches Verfahren zur Trennung von Catechin und Catechugerbsäure aus Uncaria gambir, Acacia catechu und A. sundra.

Gambirextrakt erfreut sich einer zunehmenden Verwendung, insbesondere auch für Feinleder. Seine durchschnittliche Zusammensetzung ist folgende:

	Gerbstoff	Nichtgerbstoffe	Unlösliches	Wasser
Asahan-Reingambir	52,0	15,5	5,5	27,0
Gewöhnlicher Blockgambir	39,0	13,0	8,0	40,0

Der Unterschied gegenüber der Schüttelmethode ist hier besonders groß; er beläuft sich auf ungefähr 13%; demnach würde der Gerbstoff 39,0% bzw. 26% betragen (POLLAK, *Collegium* **1922**, 125).

Fichtenrindenextrakt wird in Europa in Bayern, Jugoslavien, Tschechoslowakei, Schweden und in der Sowjetrepublik hergestellt. Da die dünnen Brühen sehr leicht gären, ist es wichtig, sehr schnell zu extrahieren und einzudampfen. Der Extrakt kommt flüssig und in fester Form, in Blöcken und Pulver, in den Handel. Zwecks leichterer Extraktion wird nach BRUMMEL und SILBERBERGER, *D. R. P.* 306529 [1916] die Rinde zuerst mit Benzin vom Harz befreit. Ein so hergestellter Extrakt zeigt keine bedeutenden Unterschiede gegenüber gewöhnlichen Fichtenrindenextrakten, enthält jedoch etwas mehr Nichtgerbstoffe. Ein ähnlicher Gedanke liegt dem von PICARD genommenen *E. P.* 590578 [1924] zugrunde, nach welchem die Gerbrohstoffe zuerst mit Äther und hierauf mit Wasser extrahiert werden sollen, wobei angeblich eine 14% höhere Ausbeute erzielt wird. Fichtenrindenextrakt hat folgende Zusammensetzung:

Fichtenrindenextrakt in Pulver: 56,5% Gerbstoff, 32,0% Nichtgerbstoffe, 2,5% Unlösliches, 9% Wasser, 8,0 Rot, 19,0 Gelb. Nach der Schüttelmethode findet man ungefähr 8% weniger Gerbstoff.

Tizeraextrakt und Urundayextrakt haben als solche wenig Bedeutung. Sie werden manchen Quebrachoextrakten beigemischt. Tizeraextrakt ist etwas röter als Quebrachoextrakt und läßt sich nur schwer aufhellen. Die Zusammensetzung dieser Extrakte ist nahezu die gleiche wie die des Quebrachoextrakts. Beide lassen sich durch Sulfitierung kaltlöslich machen.

Myrobalanenextrakt wird in Indien in fester Form mit 50—60% Gerbstoff hergestellt. Die Brühen und die aus ihnen hergestellten Extrakte setzen reichlich unlösliche Stoffe (Chebulinsäure) ab. Durch Kühlung auf genügend tiefe Temperaturen erhält man klare Brühen.

Valoneaextrakt wird in Smyrna und Constantinopel in Pulverform hergestellt. Auch in der Nähe von Athen und auf Mytilene sind neuerdings Fabriken entstanden. Besonders wichtig ist, daß Valonea und Trillo von allen Unreinlichkeiten getrennt und im richtigen Verhältnis gemischt zur Extraktion gelangen. Diese wird bei niedriger Temperatur vorgenommen; die Brühen werden sofort eingedampft und auf Pulver verarbeitet.

Die Zusammensetzung von Valoneaextrakt ist folgende:

	Gerbstoff	Nichtgerbstoffe	Unlösliches	Wasser	Rot	Gelb
Valex-Pulver	70,0	19,0	0,3	10,7	2,6	12,3
Valonid-Pulver .	69,6	24,9	0,6	4,9	2,8	8,6

Nach der Schüttelmethode findet man ungefähr 8% weniger Gerbstoff.

Badanwurzelextrakt. In Sibirien werden Versuche zur Herstellung dieses Extraktes vorgenommen. Das schlechte Verhältnis Gerbstoff: Nichtgerbstoffe soll nach dem Verfahren von JAKIMOFF und SMETKIN durch aufeinanderfolgende kalte und heiße Extraktion behoben werden; doch scheint es fraglich, ob es in den Großbetrieb umgesetzt werden kann (JAKIMOFF und SMETKIN, *Collegium* **1928**, 477).

Kinoextrakt, aus Marri-Kino, Eucal. calophylla R. Br. (Redgum) hergestellt, ähnelt, was Löslichkeit anbelangt, dem rohen Quebrachoextrakt und kann durch Sulfitierung in ein kaltlösliches Produkt übergeführt werden. Vor kurzem wurde die erste Versuchsanlage in Westaustralien errichtet.

Sulfitcelluloseextrakt, Celluloseextrakt (spruce, extrait de cellulose lessive de cellulose sulfitique) gehört, streng genommen, nicht hieher. Da dieser Extrakt in allen Arten Nachgerbeextrakten und Bleichextrakten enthalten ist und auch zum Löslichmachen schwerlöslicher Gerbstoffe verwendet wird, soll er aber erwähnt werden. Celluloseextrakt wird nach einer großen Anzahl meist patentierter Verfahren durch Reinigung (Entkalkung und Enteisenung) der Ablaugen der Sulfitzellstofferzeugung gewonnen. In mäßigen Mengen mit echten Gerbextrakten verwendet, ist er für viele Zwecke gut verwertbar. Die vollkommene Ablehnung, die man diesen Erzeugnissen früher entgegen brachte, hat, insbesondere nach den Feststellungen

des BUREAU OF STANDARDS in Washington, einer milderen Ansicht Platz gemacht (WALLACE-BOWKER, U. S. Bureau of Standards, Technolog. Paper Nr. 339, 1927).

Nachgerbe- und Bleichextrakte kommen unter den verschiedensten Phantasienamen in den Handel. Sie bestehen meist aus Gemischen von sulfitiertem Quebrachoextrakt, Kastanien-, Myrobalanen- und Celluloseextrakt mit oder ohne Zusatz fremder Zuckerstoffe und Bittersalz. Die Bleichextrakte enthalten freie schweflige Säure.

Gerbextrakte mit Stärkezusatz u. dgl. Ihre Herstellung fußt auf der Erkenntnis, daß gewisse kolloidale Substanzen, insbesondere Hemicellulosen (z. B. Tragasol), als Überträger des Gerbstoffes auf die Haut wirken und eine gleichmäßigere Gerbung verursachen. Näheres die Patente: OCKLESTON und CARMICHAEL, *E. P.* 167 538 [1920]; HOWROYD und TURNBULL, *E. P.* 110 470 und 189 236 [1922]. Über Tragasolgerbung (Tragasol aus Johannisbrotsamen) berichtet CASABURI (*Collegium* **1924**, 137; Bollet. Uffic. Napoli-Torino 1924).

Einen ähnlichen Gedanken enthält das *E. P.* 219 347 [1924] von HUTCHING LTD. und MORRISON, nach welchem Gerbstoffe, z. B. Myrobalanen, in einer Kolloidmühle mit oder ohne Zusatz von Stabilisatoren feinst vermahlen und in dieser Form zum Gerben verwendet werden. Man kann auch stark adstringierende Gerbstoffe durch Kolloidvermahlung mit Cellulose mildern.

Haltbarmachen flüssiger Extrakte. Um eine Gärung zu verhindern oder vor Schimmel zu schützen, kann man kleine Mengen Bisulfit (0,5%), Fluornatrium (0,3%), Zinkchlorid (1‰) oder Kresole (1%) zusetzen. Das *Austr. P.* 6859 [1922] von HARDIE & CIE., LTD. schützt den Zusatz von Lösungen roher Carbolsäure in ricinolsulfosaurem Ammon. Auch Kontakt mit Metallen wird empfohlen.

Analytisches: Die Gerbextrakte werden nach ihrem Gehalt an Gerbstoff gehandelt. Außer dem Gerbstoff werden die löslichen Nichtgerbstoffe (Zucker u. dgl.), das Unlösliche und das Wasser bestimmt (Summe = 100%). Die Grundlage der Gerbstoffbestimmung ist folgende: Man bereitet durch Auflösen in heißem Wasser und folgendes Abkühlen eine Lösung, die ungefähr 4 *g* Gerbstoff in 1 *l* enthält, und entzieht dieser Lösung den Gerbstoff mittels schwach chromierten Hautpulvers. Der Unterschied des Gesamtrückstandes der analytischen Lösung vor und nach der Hautpulvereinwirkung ergibt den Gerbstoff, d. h. die vom Hautpulver zurückgehaltenen Stoffe. Je nach der Art der Hautpulvereinwirkung kann man nach der sog. „Filtermethode“ oder nach der „Schüttelmethode“ (shake method) arbeiten. Bei der Filtermethode entgerbt man die analytische Lösung, indem man sie durch eine Filterglocke, die mit Hautpulver gefüllt ist, langsam durchtropfen läßt, bei der Schüttelmethode wird eine bestimmte Menge der Lösung mit einer bestimmten Menge Hautpulver 10′ lang unter bestimmten Bedingungen geschüttelt und hierauf abfiltriert. Die Gerbstoffanalyse ist eine international vereinbarte sog. „offizielle“ Methode. Trotzdem wird in Mitteleuropa fast ausschließlich noch nach der älteren „Filtermethode“, die in ihrer jetzigen Ausführung von PAESSLER ausgearbeitet wurde. gehandelt, während Westeuropa und Amerika an der „Schüttelmethode“ festhalten. Derzeit bemühen sich die drei internationalen Verbände der Lederindustriechemiker in gemeinsamer Arbeit, eine wirklich „offizielle“ Einheitsmethode zu schaffen; die vorläufigen Vorschriften, welche die „Schüttelmethode“ zur Grundlage nahmen, sind im *Collegium* **1927**, 333, 563, und im Gerbereichemischen Taschenbuch der VAGDA (VEREINIGUNG AKADEMISCHER GERBEREICHEMIKER, Darmstadt), 2. Aufl., S. 74 ff., enthalten. Über die genauen Ausführungsvorschriften der „Filtermethode“ und alten „Schüttelmethode“ s. PROCTER-PAESSLER, Leitfaden f. Gerbereichem. Untersuchungen; KUBELKA-NĚMEC, Quantitative Gerbstoffanalyse im *Gerber* 1929 (erscheint in Buchform), und H. R. PROCTER, Leather- Chemists Pocket Book.

Außer der Gerbstoffbestimmung wird bei flüssigen Extrakten das *spez. Gew.* bestimmt und meist in °*Bé* angegeben. Auch die Asche wird oft bestimmt.

Da die Hautpulvermethode in jeder Ausführung zumindest 1 Tag in Anspruch nimmt, wird für die Betriebskontrolle zur annähernden Gerbstoffbestimmung oft noch die Methode von LÖWENTHAL, Titrierung mit Permanganat, angewendet. Die Farbe der Gerbextrakte wird mit dem Tintometer von LOVIBOND in 0,5% gerbstoffhaltiger Lösung und 1 *cm* dicker Zelle bestimmt. Dies ist für den Verkauf von Kastanienextrakt nach England Vorschrift. Diese Farbenangaben sind auch sonst für die Beurteilung der Herstellungsweise von Extrakten recht brauchbar. Ausgezeichnete Dienste leistet eine Probegerbung mit Schaf- oder Ziegenblöße, auch Kalbspalt, unter stets gleichbleibenden Bedingungen (GANSSER, *Collegium* **1909**, 37; **1911**, 101, 109, 177) oder die von GANSSER empfohlene „animalisierte Baumwolle“, das sind mit Gelatine überzogene und mit Formaldehyd fixierte Barchentstreifen (GANSSER, *Collegium* **1912**, 479). Auch die von PAESSLER vorgeschlagenen „Garancinestreifen“ sind oft gut verwendbar (PAESSLER, *Collegium* **1906**, 392; SCHNEIDER SEN. und SEIWERTH, *Collegium* **1911**, 282).

Bestimmung des Zuckers: Die natürlichen Zuckerstoffe der Extrakte schwanken bei den vorsichtigen Extraktionsmethoden, die man jetzt anwendet, in engen Grenzen. Über die verschiedenen

Zuckerstoffe von Kastanienholz- und Eichenholzextrakt und deren Schwankungen liegen ausgedehnte Untersuchungen von JEDLIČKA, PAESSLER, POLLAK, GAYLAY und RIETHOF vor (JEDLIČKA, *Collegium* **1909**, 113; PAESSLER, *Collegium* **1913**, 98; POLLAK, *Collegium* **1913**, 291; GAYLAY und RIETHOF, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **1918**, 470). Die quantitative Bestimmung geschieht nach SCHRÖDER und PAESSLER in bekannter Weise nach der Entgerbung mit Bleisalzen mittels FEHLINGscher Lösung (SCHRÖDER und PAESSLER, Gerbereichem. Taschenbuch der VAGDA, 2. Aufl., S. 99). Sehr schnell ist die titrimetrische Methode von APPELIUS und SCHMIDT durchführbar; sie gibt genügend genaue Werte (jodometrisch) (APPELIUS und SCHMIDT, *Collegium* **1913**, 308).

Bestimmung der Säure nach KUBELKA und WAGNER mit Carboraffin (aktive Kohle) (KUBELKA und WAGNER, *Collegium* **1924**, 41).

Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (*pH*): entweder potentiometrisch mit einem der bekannten Apparate, z. B. dem Elektro-Ionometer nach H. LÜERS (F. & M. LAUTENSCHLÄGER, München) oder colorimetrisch und meist genügend verläßlich mit dem sehr handlichen Foliencolorimeter nach WULFF (LAUTENSCHLÄGER).

Untersuchung auf Sulfitcellulose: Dieser Extrakt wird teils zur Verfälschung, teils als gewünschte Beimengung, z. B. den Nachgerbeextrakten, zugesetzt. Die qualitative Feststellung wird entweder nach der PROCTER-HIRSTschen Reaktion mit Anilin und Salzsäure vorgenommen (PROCTER und HIRST, *Journ. Soc. chem. Ind.* 28, 293 [1909]) oder nach der Cinchoninmethode von APPELIUS und SCHMIDT (APPELIUS und SCHMIDT, *Collegium* **1914**, 597, 706). Letztere läßt sich nach DE HESSELLE in gewissen Grenzen auch quantitativ ausführen, und es entspricht 1 *g* Cinchoninniederschlag 1,35 *g* Celluloseextrakt-Trockensubstanz (DE HESSELLE, *Collegium* **1921**, 425). Nach POLLAK ist für diesen Wert besser 1,52 *g* anzunehmen (POLLAK, *Gerber* **1927**, 53). Beide Reaktionen sind wenig verläßlich. Cinchonin bzw. sein Sulfat gibt ähnliche Fällungen mit künstlichen Gerbstoffen. Vielversprechend sind die von GERNGROSS, SANDOR, BÁN u. a. beobachteten Fluorescenzerscheinungen unter der Hanauer Analysen-Quarzlampe für den Nachweis der Sulfitcelluloseextrakte (GERNGROSS, SANDOR, BÁN u. a., *Collegium* **1925**, 565; ebenda **1927**, 12).

Untersuchung auf künstliche Gerbstoffe: Für den Nachweis der phenolartigen Erzeugnisse und Abkömmlinge des Naphthalins kann man die durch LAUFFMANN verbesserte Reaktion von SEEL und SANDER mit Dimethyl-p-phenylendiamin und Ferricyankalium und die Reaktion von H. DITZ mit Wasserstoffsuperoxyd und *konz.* Schwefelsäure heranziehen (LAUFFMANN, *Collegium* **1917**, 233; GRASSER, Handb. 3. Aufl., 297). Unvergleichlich einfacher und sicherer gelingt der Nachweis einer Anzahl derartiger Körper mit der Analysen-Quarzlampe nach GERNGROSS und seinen Mitarbeitern (s. vorstehenden Absatz).

Untersuchung auf Anilinfarbstoffe, welche zur Schönung beigesetzt werden, geschieht durch Ausfärben auf Seide oder Wolle (20% Extrakt, 10% Glaubersalz, $^1/_2$% Schwefelsäure auf das Gewicht des Textilmaterials) (GRASSER, *Collegium* **1910**, 379; Handb. 3. Aufl., 299).

Bestimmung des Ligningehaltes in Extrakten nach POLLAK mit Phloroglucin (POLLAK, *Collegium* **1915**, 435; GRASSER, Handb. 3. Aufl., 294).

Bestimmung der Viscosität ist für die Beurteilung oft wichtig; man arbeitet nach POLLAK im „Engler" (POLLAK, Ztschr. f. Leder- und Gerbereichemie **1923**, 121; *Collegium* **1925**, 122; *Gerber* **1925**, 1, 133).

Mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes zum Nachweis der verwendeten Rohstoffe nach GRASSER (GRASSER, *Collegium* **1911**, 349; Handb. 3. Aufl., 303–307) und AVENATI-BASSI (AVENATI-BASSI, Boll. Uffic. Napoli-Torino **1923**, 24, 35).

Prüfung von Gerbextrakten auf ihre Zusammensetzung: Dies ist eine der schwierigsten Aufgaben, selbst wenn nur die Frage nach dem Gerbrohstoff gestellt wird, aus dem der Extrakt hergestellt wurde, ungleich schwerer, wenn ein Extraktgemisch in der Art der Nachgerbeextrakte vorliegt. Die überaus große Anzahl Farbenreaktionen versagen vollkommen bei Gemischen. Eine qualitative Untersuchung ist nur auf quantitativer Grundlage möglich. Hier waren die Arbeiten STIASNYS bahnbrechend. Die wichtigste Methode ist die technisch genügend genau auch quantitativ durchführbare Trennung der Pyrocatechingerbstoffe von den Pyrogallolgerbstoffen nach STIASNY (STIASNY, *Collegium* **1908**, 419) mit Formaldehyd und Salzsäure.

Die Essigätherzahl (nach STIASNY) zeigt zahlenmäßig den verschiedenen Grad der Löslichkeit der Gerbstoffe in Äthylacetat an. Die Essigsäure-Bleiacetatprobe ist nur qualitativer Natur. Die Gegenwart von Gerbstoffen mit Resorcinkern (Quebracho, Mimosa, Tizera, Urunday), welche schon als solche die Fluoresceinreaktion nach JABLONSKI-EINBECK zeigen (JABLONSKI und EINBECK, *Collegium* **1921**, 188, 289; **1925**, 131), in gewissen Extraktgemischen aber damit nicht mehr direkt nachgewiesen werden können, läßt sich durch Kalischmelze des Formaldehyd-Salzsäure-Niederschlages und Ausziehen mit Essigäther nach POLLAK und SPRINGER mit Sicherheit bestimmen (POLLAK und SPRINGER, *Collegium* **1927** 46). Die Unterscheidung von Quebracho- und Mimosagerbstoff von Kastanienholz und Myrobalanengerbstoff gelingt mittels des Spektroskopes in ammoniakalischer und Schwefelammonlösung nach POLLAK und SPRINGER (POLLAK und SPRINGER, *Gerber* **1928**, 63). Die Schwefelammonprobe nach EITNER und MEERKATZ kann bei viel Übung zur Unterscheidung von Kastanie und Eiche herangezogen werden.

Die Molybdänzahl nach LAUFFMANN gibt manchen Anhaltspunkt (LAUFFMANN, *Collegium* **1913**, 10; **1920**, 129). Durch die Bestimmung der Absorptionsspektren der Extrakte im Ultravioletten konnte DE LA BRUÈRE eine Reihe wichtiger Feststellungen zur Unterscheidung der Gerbextrakte machen (DE LA BRUÈRE, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **1923**, 121, 450; **1924**, 500; M. C. LAMB und V. C. W. BROWN, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **1923**, 256).

Die genaue Untersuchung der Asche, Bestimmung der schwefligen Säure in freiem und gebundenem Zustande ist für die Aufklärung der Zusammensetzung von großer Bedeutung.

Näheres auch die auf Seite 684 angezogene Literatur.

Innerhalb gewisser, nicht zu enger Grenzen kann man Gerbextraktgemische ihrer Zusammensetzung nach bestimmen.

Statistisches. Die Weltgerbextrakterzeugung beträgt nach einer von STEYER verfaßten Zusammenstellung (Ledertechn. Rundschau 1928, 278):

639 500 *t* oder 292 800 *t* reinen Gerbstoff im Werte von 237,311 000 RM. Diese Angaben konnten bisher nicht überprüft werden. Von dieser Menge beansprucht Quebrachoextrakt 34,1%, Kastanienextrakt 17,8%. Von Quebrachoextrakt werden jährlich ungefähr 250 000 *t* (162 500 *t* Gerbstoff) erzeugt; hiervon wurden 1926 aus Argentinien und Paraguay 242 000 *t* ausgeführt. Die Kastanienextrakterzeugung in Europa belief sich 1928 nach Privatmitteilungen auf ungefähr 65 000 *t* Gerbstoff oder, als Festextrakt mit 65% Gerbstoff ausgedrückt, auf 100 000 *t* Extrakt. Diese Menge verteilt sich auf die Erzeugungsländer wie folgt: Frankreich 50%, Italien 38%, Jugoslawien 11%, Schweiz 1%. An Eichenholzextrakt wurden in Jugoslawien (1928) 15 000 *t* Festextrakt mit 60% Gerbstoff, demnach 9000 *t* Gerbstoff erzeugt. Die Erzeugung von Mimosarindenextrakt in Südafrika betrug 1926 19 272 *t* oder 12 500 *t* Gerbstoff. Von Sumachextrakt wurden 1926 in Italien nur 680 *t* erzeugt, da ein großer Teil der Blätter ausgeführt wird. Die jährliche Erzeugung von Gambirextrakt soll (nach STEYER) 25 000 *t* betragen (10 550 *t* Gerbstoff).

Auf die einzelnen Länder verteilt sich die Gerbextrakterzeugung wie folgt:

Deutschland erzeugte 1928 schätzungsweise 20 000 *t* Festextrakte (13 000 *t* Gerbstoffe). Die Ein- und Ausfuhr in Tonnen ist aus nachstehender Tafel ersichtlich.

<table>
<tr><th>Gerbstoffauszüge *t*</th><th>Fichtenrinden, Eichen- und Kastanienholz</th><th>Quebracho</th><th>Sumach</th><th>Diverse</th></tr>
<tr><td>1923: Einfuhr</td><td>3 816</td><td>11 716</td><td>203</td><td>1139</td></tr>
<tr><td>Ausfuhr</td><td>208</td><td>1 179</td><td colspan="2">3476</td></tr>
<tr><td>1924: Einfuhr</td><td>5 261</td><td>28 206</td><td>322</td><td>2227</td></tr>
<tr><td>Ausfuhr</td><td>63</td><td>4 642</td><td colspan="2">2162</td></tr>
<tr><td>1925: Einfuhr</td><td>8 292</td><td>29 307</td><td>325</td><td>3 314</td></tr>
<tr><td>Ausfuhr</td><td>24</td><td>5 528</td><td>18</td><td>972</td></tr>
<tr><td>1926: Einfuhr</td><td>7 308</td><td>28 497</td><td>624</td><td>2 648</td></tr>
<tr><td>Ausfuhr</td><td>646</td><td>4 431</td><td>91</td><td>3 867</td></tr>
<tr><td>1927: Einfuhr</td><td>15 622</td><td>38 112</td><td>771</td><td>4 884</td></tr>
<tr><td>Ausfuhr</td><td>948</td><td>4 157</td><td>200</td><td>3 934</td></tr>
<tr><td>1928: Einfuhr</td><td>12 989</td><td>31 609</td><td>186</td><td>3 639</td></tr>
<tr><td>Ausfuhr</td><td>922</td><td>3 562</td><td>287</td><td>2 896</td></tr>
<tr><td>1929: Einfuhr</td><td>7 133</td><td>23 613</td><td>277</td><td>10 246</td></tr>
<tr><td>Ausfuhr</td><td>758</td><td>3 406</td><td>365</td><td>758</td></tr>
</table>

Frankreich erzeugte 1925 78 600 *t* Gerbextrakte aller Art, Ausfuhr 37 905 *t*, Einfuhr 20 689 *t*.

Italien erzeugte 1926 66 692 *t* Gerbextrakte aller Art, Ausfuhr 24 641 *t* (gegenüber nur 7702 *t* im Jahre 1923), Einfuhr 8601 *t*, davon 85% fester Quebrachoextrakt. In obiger Erzeugungsziffer sind 16 000 *t* Quebrachoextrakt enthalten, die größtenteils aus eingeführtem festen Quebrachoextrakt durch Sulfitierung hergestellt wurden.

Jugoslawien führt ²/₃ seiner Extrakterzeugung aus.

Über die Gerbextraktindustrie der Vereinigten Staaten liegen die folgenden Angaben vor. Das „Supplement to Commerce Reports“ vom 2. Januar 1924, Nr. 167, berichtet, daß 43 Fabriken Gerbextrakte aus nur einheimischen Gerbrohstoffen herstellen und insgesamt 192 832 *t* Extrakt von 25% Gerbstoff erzeugten (48 208 *t* Gerbstoff [1922]). Davon entfallen auf Kastanienholzextrakt 90%, demnach 173 549 *t*. Weit über die Hälfte der gesamten Erzeugung wird von den Verbrauchern (großen Lederfabriken) selbst hergestellt, so daß für die eigentlichen Extraktfabriken, die für den Verkauf erzeugen, 80 188 *t* übrig bleiben, davon 90% oder 72 169 *t* für Kastanienextrakt (25%, 18 042 *t* Gerbstoff).

Nach Angaben des Department of Commerce in Washington wurden in den Jahren 1925 und 1927 folgende Mengen Gerbextrakte in den Vereinigten Staaten verbraucht:

	Flüssig		Fest	
	Tonnen	Wert in $	Tonnen	Wert in $
1925	139 294	7,949 845	47 707	4,968 790
1927	143 623	8,777 804	43 175	5,242 366

Literatur: DEKKER, Die Gerbstoffe. – DUMESNY-NOYER, Industrie Chimique des Bois. – JETTMAR, Pflanzliche Gerbstoffe und deren Extrakte. – PROCTER-PAESSLER, Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen. – H. R. PROCTER, Leather-Chemists Pocket-Book. – GRASSER, Handbuch für gerbereichemische Laboratorien. 3. Auflage. – GANSSER-JETTMAR, Taschenbuch des Gerbers. – POLLAK, Beiträge zur Gerbstoffversorgung, J. Springer, Wien 1929. – P. PAWLOWITSCH, Die Gerbextrakte, Eigenschaften, Herstellung und Verwendung, J. Springer, Wien 1929. *L. Pollak.*

Gerbsäure ist der technische Namen für Galläpfelgerbsäure (s. Tannin).

Gerbstoffe, künstliche. Die große Zahl jener Stoffe, welche die tierische Haut in Leder zu verwandeln vermögen und deshalb als „Gerbstoffe“ bezeichnet werden, können nach ihrer Abstammung in Gerbstoffe pflanzlicher, organischer und mineralischer Herkunft eingeteilt werden (s. auch Gerberei, Bd. V, 604). Die

beiden letztgenannten Gruppen kann man wohl auch zum Unterschied von den in der Natur vorkommenden Pflanzengerbstoffen als Kunstgerbstoffe oder künstliche Gerbstoffe bezeichnen und eine Klasse daraus, die auf mehr kompliziertem, organisch-chemischem Wege, also synthetisch hergestellt werden, als synthetische Gerbstoffe ansprechen. Strukturell haben die pflanzlichen Gerbstoffe weder mit den synthetischen noch mit den anderen Kunstgerbstoffen etwas gemeinsam, und es bezieht sich der Sammelname „Gerbstoff" nur auf ihr chemisch-technisches Verhalten gegenüber der tierischen Haut und Gelatine (REINITZER, Ber. d. bot. Ges. 7, 135 [1889]).

Die Versuche, andere organische Substanzen an Stelle der pflanzlichen Gerbstoffe für die Gerbung heranzuziehen, führen weit zurück. Die älteste Angabe ist wohl jene, nach welcher RESCH (Scherers Journal 6, 495 [1801]) den Erfurter Torf zum Gerben mitbenutzte. Spätere Versuche in dieser Richtung stammen von HATCHETT (Gehlens Journal 1, 545 [1805]), CHEVREUL (*Ann. Chim.* 73, 36 [1810]) und VOGEL (*Journ. Chim. physique* 6, 101 [1812]), welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf pflanzliche und tierische Stoffe Gerbmittel herstellten. BUFF (*Journ. Chim. physique* 51, 38 [1827]) benutzte Indigo, ASHMORE (*Dinglers polytechn. Journ.* 48, 67 [1833]) Ruß, JENNINGS (*Jahrber. Chem.* 1858, 666) und PAYNE (*D. R. P.* 200 539 [1908]) mit Salpetersäure oxydierten Torf, SKEY (Journal für Chemie 1866, 753) ebenfalls bituminöse Kohle oder Lignit, die mit Salpetersäure behandelt wurden, und REINSCH (*D. R. P.* 37022 [1886]) einen alkalischen Extrakt aus Steinkohlen.

Zu den ***Kunstgerbstoffen organischer Herkunft*** rechnen wir einerseits Alkohole, Aldehyde, Acetone, Chinone, Öle und Fette, Oxybenzole und deren Methylenverbindungen, andererseits die Kondensationsprodukte aromatischer Sulfosäuren, d. s. die sog. synthetischen Gerbstoffe; hierher zählen aber auch die Oxydationsprodukte fossiler Stoffe, einiger pflanzlicher Stoffe und die sog. Sulfitcellulose-Ablaugen. Letztere sowie die sog. Säureharze können aber als Abfallstoffe auch noch durch passende chemische Behandlung in gerbende Stoffe verwandelt werden. Schließlich finden noch Pflanzenteerstoffe für sich oder nach erfolgter chemischer Behandlung als Gerbstoffe Anwendung.

Während die Benutzung gewisser Öle und Fette als gerbende Mittel (s. Bd. V, 622) längst praktisch üblich ist, verwendet man die anderen organischen Kunstgerbstoffe erst verhältnismäßig kurze Zeit bzw. nur vereinzelt. Alkohol empfiehlt SOMMERHOFF (*Collegium* 1914, 5) und bemerkt, daß jener erst während der Einwirkung auf die Blöße durch Oxydation in Acetaldehyd übergeführt wird und letzterer nun gerbend wirkt. Viel stärkere Gerbwirkung weist aber der Formaldehyd auf. Seine diesbezügliche Verwendung ist in verschiedenen Verfahren niedergelegt (vgl. MILLER, PULLMAN und PAYNE, *D. R. P.* 111 408 [1898]; COMBRET, *D. R. P.* 112 183 [1899]; EITNER und MORIN, *Collegium* 1913, 177).

Eingehende Untersuchungen über den Chemismus der Aldehydgerbung haben JETTMAR (*Collegium* 1913, 234), MOELLER, GERNGROSS (ebenda 1920, 2), THOMAS, KELLY und FOSTER (ebenda 1927, 120) und TARACHOWSKI (ebenda 1927, 542) veröffentlicht. Das formaldehydgare Leder ist rein weiß, weich und flach und weist maximal 5% gebundenen Formaldehyd auf. Auch eine kombinierte Aldehyd-Fett-Silicat-Gerbung empfiehlt EVLER (*D. R. P.* 272 678; *Collegium* 1914, 342).

Chinon stellt ebenfalls einen stark gerbenden Stoff vor. Es genügen nach dem *D. R. P.* 206 957 bereits 400 *g* Chinon, um 100 *kg* Blöße (Haut) in ein brauchbares Leder zu verwandeln.

Auch der Chemismus dieser Gerbung wurde eingehend von MEUNIER (*Collegium* 1908, 195; 1909, 59, 319; 1914, 523), MEUNIER und SEYEWETZ (*Kolloid-Ztschr.* 3, 186 und *D. R. P.* 206 957), SOMMERHOFF (*Collegium* 1914, 225), MOELLER (*Collegium* 1918, 71 ff.), THOMAS und KELLY (ebenda 1924, 477), HILPERT und BRAUNS (ebenda 1925, 64) behandelt. Die mit Chinon behandelte Blöße nimmt im Verlaufe der Gerbung eine rötliche, violette und schließlich bräunliche Farbe an. Das chinongare Leder ist ein dem lohgaren ähnliches, sehr weiches Leder von bedeutender Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien. Eine kombinierte Chinon-*Ca*- bzw. *Mg*-Salz-Gerbung beschreibt HELL (*D. R. P.* 451 988; *Collegium* 1928, 31).

Von den Oxybenzolen geben nach MEUNIER und SEYEWETZ (*Collegium* 1908, 313, 195) Phenol, p-Aminophenol, Chlorphenol, Trinitrophenol, Pyrocatechin, Resorcin, Hydrochinon, Chlorhydrochinon, Orcin und Pyrogallussäure mit Gelatine wasserunlösliche Fällungen, weisen also gewissermaßen gerbende Eigenschaften auf. KLETZINSKY (*Dinglers polytechn. Journ.* 1864, 170) empfahl Pikrinsäure als Gerbstoff. Nach GRASSER (Synthet. Gerbstoffe, S. 47) zeigen auch Tribrompyrogallussäure, Bromphloroglucin, Galloflavin und Bromsalicylsäure fällende Eigenschaften gegen-

über Gelatine und gerbende Eigenschaften gegenüber Hautpulver. Aber auch eine Anzahl Teerfarbstoffe zeigen nach ZACHARIAS (*Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 1645), HERZOG und ADLER gerbende Eigenschaften. Nach MEUNIER und SEYEWETZ (*Collegium* **1908**, 195) verhalten sich auch Naphthole unter Mitwirkung von Luft und Soda ähnlich.

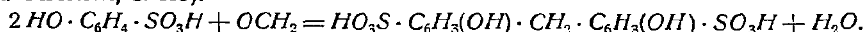
Die Bildung wasserunlöslicher Kondensationsprodukte neben wasserlöslichen bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Pyrogallol konnten zuerst BAEYER (*B.* 5, 280, 1096 [1872]), CARO (*B.* 25, 947 [1892]) und KAHL (*B.* **31**, 114 [1898]) feststellen; es zeigten hierbei die wasserlöslichen Anteile fällende Eigenschaften gegenüber Gelatine. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole und Phenolcarbonsäuren bilden sich ganz allgemein Diphenylmethanderivate, die auch nach den Untersuchungen von NIERENSTEIN (*Collegium* **1905**, 221), STIASNY (*Gerber* **1905**, 233) und KAUSCHKE (*Collegium* **1906**, 367) ausgesprochen gerbende Eigenschaften aufweisen. Ähnliche, aber krystallinische Kondensationsprodukte mit höheren Aldehyden (Benzaldehyd, Piperonal) stellten MICHAEL (*Amer. Journ. Science (Silliman)* 5, 338; **9**, 130), RUSSANOW (*B.* 22, 1944 [1889]) und LIPP (Dissertation Bern 1905) her.

Dieses Verhalten der Methylenverbindungen wurde zuerst von WEINSCHENK (*D. R. P.* 184449) praktisch in die Gerberei einzuführen versucht; später nahm auf ein ähnliches Verfahren die DEUTSCH-KOLONIALE GERB- U. FARBSTOFF-GES. das *D. R. P.* 305516 (*Collegium* **1919**, 368), wobei die Blößen wechselweise mit Lösungen von Formaldehyd und von aromatischen Stoffen (Resorcin, Phenolnatrium, salzsaures α-Naphthylamin) behandelt werden. Nach GRASSER (Synthet. Gerbstoffe, S. 76) bzw. *D. R. P.* 288129 der *BASF* kann die Ausgerbung auch in einem Bade erfolgen, wenn an Stelle der Oxybenzole deren Sulfosäuren zur Verwendung kommen. Auch eine kombinierte Gerbung mit Phenolsulfosäure und pflanzlichen Gerbstoffen wurde von GRASSER (Synthet. Gerbstoffe, S. 77) ausgeführt.

ZINK (*D. R. P.* 346197) verwendet Resorcin und Formaldehyd in einem Bade und setzt ev. noch *Al*- bzw. *Cr*-Salze zu. RENNER & Co. (*D. R. P.* 353076 und 361055) empfehlen eine Lösung von Chloranilen in organischen oder anorganischen Dispersionsmitteln. Nach den *D. R. P.* 377227 und 379026 der ELEKTROCHEM. WERKE BITTERFELD zeigen wässerige Lösungen von chlorierten Naphthalin-β-sulfosäuren oder chlorierten Tetrahydronaphthalinsulfosäuren gute Gerbwirkung.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Darstellung synthetischer Gerbstoffe, insbesondere in der Herstellung von wasserlöslichen Methylenverbindungen, bot das Verfahren nach STIASNY (*D. R. P.* 262558); hier wurde zum erstenmal die Sulfurierung als Mittel zum Wasserlöslichmachen von wasserunlöslichen, aromatischen Methylenverbindungen herangezogen.

Durch Einwirkung von 1 *Mol.* Formaldehyd auf 2 *Mol.* Phenolsulfosäure bei Temperaturen, die 35° nicht überschreiten, tritt Kondensation zur Dioxydiphenylmethandisulfosäure ein (GRASSER, Synthet. Gerbstoffe, S. 115):



$$2\,HO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H + OCH_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H + H_2O.$$

Dieses Verfahren war der Ausgangspunkt für eine große Zahl ähnlicher Kondensationen, bei denen nach und nach zahlreiche aromatische und hydroaromatische Sulfoverbindungen mit fast allen bekannten Kondensationsmitteln und zahlreichen reaktionsfähigen Substanzen (Aldehyde, Chlorschwefel u. s. w.) umgesetzt wurden. In der Praxis haben sich bis heute vornehmlich die von der *I. G.* (Werk *BASF*) unter den Namen Neradol D, Neradol ND, Ordoval G und 2G, Gerbstoff F, T und N und Tamol NNO vertriebenen Kunstgerbstoffe eingeführt.

Neradol D ist das Kondensationsprodukt der Kresylsulfosäure, Neradol ND jenes der Naphthalinsulfosäure, die Ordovale sind kondensierte Sulfosäuren hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, Gerbstoff F ist ein neradolartiges Kondensationsprodukt, das weniger vollständig neutralisiert worden ist, durch Zusatz von Natriumsulfat aber eine mildere Gerbwirkung aufweist. Die Tamole, welche vollständig neutralisierte Neradole mit einem Zusatz von Oxalsäure vorstellen, dienen als Ersatz jener Naturgerbstoffe, die als Bleich- und Beizmittel für Leder und Textil in Verwendung stehen. Die ausländischen Nachahmungen dieser deutschen Produkte kommen unter anderm unter den Namen Clarex, Synthan, Maxyntan, Prytan, Diatan, Calnel u. s. w. in den Handel.

Die praktische Herstellung dieser Kunstgerbstoffe, z. B. des Neradol D (*D. R. P.* 262558 und 291457), verläuft auf folgende Art:

Molekulare Mengen von Kresol und Schwefelsäure werden gemischt, mäßig erhitzt und der entstandenen Sulfosäure unter starkem Kühlen ganz allmählich $^1/_2$ *Mol.* Formaldehyd zugefügt, bis letzterer gebunden und die Kondensation beendet ist. Das stark saure Reaktionsprodukt (Dikresylmethandisulfosäure) wird nun mit *konz.* Natronlauge teilweise neutralisiert, so daß ein Produkt entsteht, dessen Acidität für 1 *g* 10 bis 15 cm^3 $n/_{10}$-$NaOH$ beträgt.

Diese Kunstgerbstoffe stellen dickflüssige oder pulverförmige, in Wasser vollständig zur klaren, braunen Flüssigkeit lösliche Produkte vor, welche Gelatine vollständig ausfällen und Blöße äußerst rasch in weiß- bis braunfarbiges Leder von großer Reißfestigkeit verwandeln. Nach der offiziellen Analysenmethode für Gerbstoffe weisen sie nebenstehende Gehalte an gerbenden Stoffen auf:

Handelsname	Form	Gerbende Stoffe
Neradol D	dickflüssig	etwa 33%
Neradol ND	dickflüssig	„ 30%
Neradol FB	pulverförmig	„ 60%
Ordoval G	dünnflüssig	„ 13%
Ordoval G trocken	pulverförmig	„ 52%
Gerbstoff F	dünnflüssig	„ 13%
Gerbstoff FC	pulverförmig	„ 52%

Die künstlichen Gerbstoffe der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE BITTERFELD (jetzt von der *I. G.* vertrieben) kommen unter dem Namen Ewol, jene von RENNER & CO. als sog. Carbatane in den Handel.

Die hierhergehörigen in Deutschland patentierten synthetischen Verfahren zur Herstellung von Gerbstoffen sind in folgender Übersicht gebracht:

D. R. P. (Jahr)	Patentnehmer	Inhalt
260 379 [1912]	*BASF*	Erhitzen von Phenolsulfosäuren im Vakuum, ev. bei Gegenwart von Kondensationsmitteln
262 558 [1911]	E. STIASNY	Behandeln von Phenol oder Phenolsulfosäuren mit Formaldehyd bei Gegenwart von H_2SO_4
265 415 [1912]	*BASF*	Analog *D. R. P.* 260 379 unter Verwendung von Kresolsulfosäuren
265 855 [1913]	RÖHM & HAAS	Einwirkungsprodukte von Formaldehyd und Sulfiten auf Phenole
265 915 [1913]	„	Alkalilösliche Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Phenolen werden mit Sulfiten und Formaldehyd behandelt
266 124 [1912]	*BASF*	Analog *D. R. P.* 260 379, bis sich feste Produkte zu bilden beginnen
266 139 [1912]	„	Analog *D. R. P.* 265 415, ev. bei Gegenwart von Phosphorchloriden
280 233 [1912]	„	Kondensation von Formaldehyd mit aromatischen Monooxyverbindungen, die salzbildende Gruppen enthalten
281 484 [1913]	„	Aromatische Monooxyverbindungen mit salzbildenden Gruppen, die durch eine oder mehrere Atomgruppen (SO_2; S; $CH_3 \cdot CH$ usw.) verbunden sind
282 313 [1913]	*Bayer*	Kondensationsprodukte aus Di- und Polyoxybenzolen und Acetaldehyd
282 850 [1913]	*BASF*	Einwirkungsprodukt aus Formaldehyd, Sulfiten und Phenolen in alkalischer Lösung
284 119 [1912]	„	Löslichmachen von Gerbstoffextrakten mit unlöslichen Bestandteilen mittels Produkte des *D. R. P* 262 558
285 772 [1913]	*Ciba*	Einwirkung von Formaldehyd und Sulfit auf Dioxydiaryläthane
288 129 [1913]	*BASF*	Verwendung der Komponenten des *D. R. P.* 280 233 zum Gerben
290 965 [1913]	„	Hochmolekulare aromatische amorphe Sulfosäuren, die kein phenolisches *OH* enthalten und die Leimlösung fällen
291 457 [1913]	„	Wie *D. R. P.* 262 558 unter Verwendung von Oxysulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe
292 531 [1913]	„	Wie *D. R. P.* 284 119 mittels der Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Naphthalinsulfosäuren
293 041 [1913]	DTSCH.-KOL. GERB- & FARBSTOFF-G. M. B. H.	Kondensationsprodukte aus 1- oder 2-Aminonaphthalinsulfosäuren und Formaldehyd

über Gelatine und gerbende Eigenschaften gegenüber Hautpulver. Aber auch eine Anzahl Teerfarbstoffe zeigen nach ZACHARIAS (*Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 1645), HERZOG und ADLER gerbende Eigenschaften. Nach MEUNIER und SEYEWETZ (*Collegium* **1908**, 195) verhalten sich auch Naphthole unter Mitwirkung von Luft und Soda ähnlich.

Die Bildung wasserunlöslicher Kondensationsprodukte neben wasserlöslichen bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Pyrogallol konnten zuerst BAEYER (*B.* 5, 280, 1096 [1872]), CARO (*B.* 25, 947 [1892]) und KAHL (*B.* **31**, 114 [1898]) feststellen; es zeigten hierbei die wasserlöslichen Anteile fällende Eigenschaften gegenüber Gelatine. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole und Phenolcarbonsäuren bilden sich ganz allgemein Diphenylmethanderivate, die auch nach den Untersuchungen von NIERENSTEIN (*Collegium* **1905**, 221), STIASNY (*Gerber* **1905**, 233) und KAUSCHKE (*Collegium* 1906, 367) ausgesprochen gerbende Eigenschaften aufweisen. Ähnliche, aber krystallinische Kondensationsprodukte mit höheren Aldehyden (Benzaldehyd, Piperonal) stellten MICHAEL (*Amer. Journ. Science (Silliman)* 5, 338; **9**, 130), RUSSANOW (*B.* **22**, 1944 [1889]) und LIPP (Dissertation Bern 1905) her.

Dieses Verhalten der Methylenverbindungen wurde zuerst von WEINSCHENK (*D. R. P.* 184449) praktisch in die Gerberei einzuführen versucht; später nahm auf ein ähnliches Verfahren die DEUTSCH-KOLONIALE GERB- U. FARBSTOFF-GES. das *D. R. P.* 305516 (*Collegium* **1919**, 368), wobei die Blößen wechselweise mit Lösungen von Formaldehyd und von aromatischen Stoffen (Resorcin, Phenolnatrium, salzsaures α-Naphthylamin) behandelt werden. Nach GRASSER (Synthet. Gerbstoffe, S. 76) bzw. *D. R. P.* 288129 der *BASF* kann die Ausgerbung auch in einem Bade erfolgen, wenn an Stelle der Oxybenzole deren Sulfosäuren zur Verwendung kommen. Auch eine kombinierte Gerbung mit Phenolsulfosäure und pflanzlichen Gerbstoffen wurde von GRASSER (Synthet. Gerbstoffe, S. 77) ausgeführt.

ZINK (*D. R. P.* 346197) verwendet Resorcin und Formaldehyd in einem Bade und setzt ev. noch *Al*- bzw. *Cr*-Salze zu. RENNER & CO. (*D. R. P.* 353076 und 361055) empfehlen eine Lösung von Chloranilen in organischen oder anorganischen Dispersionsmitteln. Nach den *D. R. P.* 377227 und 379026 der ELEKTROCHEM. WERKE BITTERFELD zeigen wässerige Lösungen von chlorierten Naphthalin-β-sulfosäuren oder chlorierten Tetrahydronaphthalinsulfosäuren gute Gerbwirkung.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Darstellung synthetischer Gerbstoffe, insbesondere in der Herstellung von wasserlöslichen Methylenverbindungen, bot das Verfahren nach STIASNY (*D. R. P.* 262558); hier wurde zum erstenmal die Sulfurierung als Mittel zum Wasserlöslichmachen von wasserunlöslichen, aromatischen Methylenverbindungen herangezogen.

Durch Einwirkung von 1 *Mol.* Formaldehyd auf 2 *Mol.* Phenolsulfosäure bei Temperaturen, die 35° nicht überschreiten, tritt Kondensation zur Dioxydiphenylmethandisulfosäure ein (GRASSER, Synthet. Gerbstoffe, S. 115):



$$2\,HO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H + OCH_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H + H_2O.$$

Dieses Verfahren war der Ausgangspunkt für eine große Zahl ähnlicher Kondensationen, bei denen nach und nach zahlreiche aromatische und hydroaromatische Sulfoverbindungen mit fast allen bekannten Kondensationsmitteln und zahlreichen reaktionsfähigen Substanzen (Aldehyde, Chlorschwefel u. s. w.) umgesetzt wurden. In der Praxis haben sich bis heute vornehmlich die von der *I. G.* (Werk *BASF*) unter den Namen Neradol D, Neradol ND, Ordoval G und 2G, Gerbstoff F, T und N und Tamol NNO vertriebenen Kunstgerbstoffe eingeführt.

Neradol D ist das Kondensationsprodukt der Kresylsulfosäure, Neradol ND jenes der Naphthalinsulfosäure, die Ordovale sind kondensierte Sulfosäuren hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, Gerbstoff F ist ein neradolartiges Kondensationsprodukt, das weniger vollständig neutralisiert worden ist, durch Zusatz von Natriumsulfat aber eine mildere Gerbwirkung aufweist. Die Tamole, welche vollständig neutralisierte Neradole mit einem Zusatz von Oxalsäure vorstellen, dienen als Ersatz jener Naturgerbstoffe, die als Bleich- und Beizmittel für Leder und Textil in Verwendung stehen. Die ausländischen Nachahmungen dieser deutschen Produkte kommen unter anderm unter den Namen Clarex, Synthan, Maxyntan, Prytan, Diatan, Calnel u. s. w. in den Handel.

Die praktische Herstellung dieser Kunstgerbstoffe, z. B. des Neradol D (*D. R. P.* 262558 und 291457), verläuft auf folgende Art:

Molekulare Mengen von Kresol und Schwefelsäure werden gemischt, mäßig erhitzt und der entstandenen Sulfosäure unter starkem Kühlen ganz allmählich $^1/_2$ *Mol.* Formaldehyd zugefügt, bis letzterer gebunden und die Kondensation beendet ist. Das stark saure Reaktionsprodukt (Dikresylmethandisulfosäure) wird nun mit *konz.* Natronlauge teilweise neutralisiert, so daß ein Produkt entsteht, dessen Acidität für 1 *g* 10 bis 15 cm^3 $n/_{10}$-$NaOH$ beträgt.

Diese Kunstgerbstoffe stellen dickflüssige oder pulverförmige, in Wasser vollständig zur klaren, braunen Flüssigkeit lösliche Produkte vor, welche Gelatine vollständig ausfällen und Blöße äußerst rasch in weiß- bis braunfarbiges Leder von großer Reißfestigkeit verwandeln. Nach der offiziellen Analysenmethode für Gerbstoffe weisen sie nebenstehende Gehalte an gerbenden Stoffen auf:

Handelsname	Form	Gerbende Stoffe
Neradol D	dickflüssig	etwa 33%
Neradol ND	dickflüssig	„ 30%
Neradol FB	pulverförmig	„ 60%
Ordoval G	dünnflüssig	„ 13%
Ordoval G trocken	pulverförmig	„ 52%
Gerbstoff F	dünnflüssig	„ 13%
Gerbstoff FC	pulverförmig	„ 52%

Die künstlichen Gerbstoffe der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE BITTERFELD (jetzt von der *I. G.* vertrieben) kommen unter dem Namen Ewol, jene von RENNER & Co. als sog. Carbatane in den Handel.

Die hierhergehörigen in Deutschland patentierten synthetischen Verfahren zur Herstellung von Gerbstoffen sind in folgender Übersicht gebracht:

D. R. P. (Jahr)	Patentnehmer	Inhalt
260 379 [1912]	*BASF*	Erhitzen von Phenolsulfosäuren im Vakuum, ev. bei Gegenwart von Kondensationsmitteln
262 558 [1911]	E. STIASNY	Behandeln von Phenol oder Phenolsulfosäuren mit Formaldehyd bei Gegenwart von H_2SO_4
265 415 [1912]	*BASF*	Analog *D. R. P.* 260 379 unter Verwendung von Kresolsulfosäuren
265 855 [1913]	RÖHM & HAAS	Einwirkungsprodukte von Formaldehyd und Sulfiten auf Phenole
265 915 [1913]	„	Alkalilösliche Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Phenolen werden mit Sulfiten und Formaldehyd behandelt
266 124 [1912]	*BASF*	Analog *D. R. P.* 260 379, bis sich feste Produkte zu bilden beginnen
266 139 [1912]	„	Analog *D. R. P.* 265 415, ev. bei Gegenwart von Phosphorchloriden
280 233 [1912]	„	Kondensation von Formaldehyd mit aromatischen Monooxyverbindungen, die salzbildende Gruppen enthalten
281 484 [1913]	„	Aromatische Monooxyverbindungen mit salzbildenden Gruppen, die durch eine oder mehrere Atomgruppen (SO_2; S; $CH_3 \cdot CH$ usw.) verbunden sind
282 313 [1913]	*Bayer*	Kondensationsprodukte aus Di- und Polyoxybenzolen und Acetaldehyd
282 850 [1913]	*BASF*	Einwirkungsprodukt aus Formaldehyd, Sulfiten und Phenolen in alkalischer Lösung
284 119 [1912]	„	Löslichmachen von Gerbstoffextrakten mit unlöslichen Bestandteilen mittels Produkte des *D. R. P* 262 558
285 772 [1913]	*Ciba*	Einwirkung von Formaldehyd und Sulfit auf Dioxydiaryläthane
288 129 [1913]	*BASF*	Verwendung der Komponenten des *D. R. P.* 280 233 zum Gerben
290 965 [1913]	„	Hochmolekulare aromatische amorphe Sulfosäuren, die kein phenolisches *OH* enthalten und die Leimlösung fällen
291 457 [1913]	„	Wie *D. R. P.* 262 558 unter Verwendung von Oxysulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe
292 531 [1913]	„	Wie *D. R. P.* 284 119 mittels der Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Naphthalinsulfosäuren
293 041 [1913]	DTSCH.-KOL. GERB- & FARBSTOFF-G. M. B. H.	Kondensationsprodukte aus 1- oder 2-Aminonaphthalinsulfosäuren und Formaldehyd

D. R. P. (Jahr)	Patentnehmer	Inhalt
293 042 [1913]	DTSCH.-KOL. GERB- & FARBSTOFF-G. M. B. H.	Produkte aus Naphtholsulfosäuren und $POCl_3$
293 640 [1913]	„	Wie *D. R. P.* 293 041 unter Verwendung von heteronuclearen Aminonaphthalinsulfosäuren
293 693 [1913]	„	Oxynaphthalinsulfosäure und $POCl_3$
293 866 [1913]	„	Produkte aus Salicylsäuren und Homologen und Formaldehyd
294 825 [1913]	*BASF*	Einwirkung von Formaldehyd auf die Produkte des *D. R. P.* 293 640
297 187 [1915]	*Ciba*	Gerben mit wasserlöslichen aromatischen Verbindungen ohne *OH*- und NH_2-Gruppen, enthaltend die Sulfaminogruppe und eine Sulfogruppe
297 188 [1915]	„	Gerben mittels Arylsulfaminobenzylsulfosäuren
299 857 [1913]	*BASF*	Wie *D. R. P.* 284 119 unter Verwendung der Produkte aus Chlorschwefel und Phenolsulfosäuren *D. R. P.* 281 484 sowie 290 965
299 988 [1914]	„	Verwendung der Produkte des *D. R. P.* 290 965 zum Ausziehen der pflanzlichen Gerbstoffe
300 567 [1914]	„	Kondensation von Phenoldialkoholen mit aromatischen Oxysulfosäuren
301 451 [1915]	„	Kondensation von Phenolmonoalkoholen mit aromatischen Oxysulfosäuren
303 640 [1915]	DTSCH.-KOL. GERB- & FARBSTOFF-G. M. B. H.	Einwirkung von Formaldehyd auf die Produkte des *D. R. P.* 293 042
304 859 [1915]	*BASF*	Behandeln von β-Naphtholpech mit H_2SO_4
305 777 [1915]	„	Kondensation von β-Naphthalinsulfosäure mit Benzylalkohol
305 795 [1916]	DTSCH. KOL.-GERB- & FARBSTOFF-G. M. B. H.	Einwirkung von äquimolekularen Mengen von Formaldehyd auf Oxynaphthalinsulfosäuren in wässeriger Lösung
305 855 [1915]	*BASF*	Wie *D. R. P.* 281 484 unter Verwendung asymetrischer Produkte
306 132 [1916]	DTSCH.-KOL. GERB- & FARBSTOFF-G. M. B. H.	Wie *D. R. P.* 305 795, aber in saurer Lösung
306 341 [1913]	F. HASSLER	Nicht substitutierte, krystallisierte Sulfosäuren von tricyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
313 523 [1913] 315 871 [1914]	DTSCH.-KOL. GERB- & FARBSTOFF-G. M. B. H.	Kondensationsprodukte von Aminooxynaphthalinsulfosäuren und Formaldehyd
318 948 [1915]	*BASF*	Kondensation von Formaldehyd mit Gemisch von Naphthalin und dessen Sulfosäuren und nachträgliche Sulfurierung
319 713 [1915]	*Ciba*	Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Arylsulfoderivate von Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe
320 613 [1915]	„	Einwirkung von Formaldehyd auf die Produkte des *D. R. P.* 297 187
328 340 [1913]	F. HASSLER	Erhitzen von Phenolsulfosäuren mit sulfurierten aromatischen Kohlenwasserstoffen
333 403 [1918]	H. RENNER & W. MOELLER	Behandeln von Säureharzen oder Säureteeren mit Sulfiden behufs Entfernung des *Fe. Zus. P.* zu *D. R. P.* 262 333, wo die Neutralisation obiger Verbindungen mit Alkalien beschrieben ist
335 122 [1915]	DTSCH.-KOL. GERB- & FARBSTOFF-G. M. B. H.	Gerben mit Lösungen von Formaldehyd und Amino- bzw. Oxy-naphthalinsulfonsäuren; s. auch das *Zus. P. D. R. P.* 337 588
349 727 [1913] 402 942 [1914]	*BASF*	Erhitzen von aromatischen Sulfosäuren bis zum Verschwinden der zuerst gebildeten unlöslichen Produkte
358 126 [1919]	„	Erhitzen von Naphthalin oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Kohlehydraten (Cellulose, Dextrin u. s. w.) und Schwefelsäure

D. R. P. (Jahr)	Patentnehmer	Inhalt
368 521 [1917]	CHEM. FABRIK. WORMS A. G.	Einwirkung von sauren Sulfiten und Formaldehyd auf aromatische Oxyverbindungen
372 899 [1920]	*BASF*	Kondensationsprodukte aus Tetrahydronaphthalinsulfosäure mit Aldehyden, $AlCl_3$, Benzylchlorid u s. w.
377 227 [1921]	ELEKTROCHEM. WERKE G. M. B. H.	Gerbung mittels chlorierter Naphthalin-β-sulfosäure
380 593 [1920]	"	Gerbung mit Kondensationsprodukten aus hydroaromatischen Verbindungen und aliphatischen oder aromatischen Oxycarbonsäuren
382 217 [1920]	*BASF*	Kondensationsprodukte aus Ketonen und Phenolen, die in Wasser bzw. Lösung von aromatischen Sulfosäuren löslich sind
382 905 [1916] 386 469 [1919] 386 470 [1919]	CHEM. FABRIK. WORMS A. G.	Metallsalze von synthetischen, die Sulfogruppe enthaltenden Gerbstoffen sowie Kondensation von Acetaldehyddisulfosäure (aus SO_3 und Acetylen) mit Phenolen
383 189 [1921] 397 405 [1921]	*t. Meer*	
386 012 [1918]	ELEKTROCHEM. WERKE G. M. B. H.	Kondensationsprodukte aus Oxysäuren und Kohlenwasserstoffen oder Phenolen und deren Sulfosäuren
386 297 [1918] 388 546 [1919]	MELAMID	Sulfurierung der Einwirkungsprodukte von Arylsulfochlorid auf die sauren Bestandteile des Anthracenöls oder Weichpechs (*D. R. P.* 380 825); s. auch *D. R P.* 451 534
386 930 [1918]	ELEKTROCHEM. WERKE G. M. B. H.	Kondensation von Glykolsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und H_2SO_4
388 680 [1920] 406 110 [1920]	*BASF*	Produkte aus aromatischen Oxyverbindungen mit Oxyaldehyden oder Oxyketonen, die in Wasser oder Sulfosäuren (Sulfitablauge) löslich sind
391 315 [1919]	"	Produkte aus sulfurierten Kohlenwasserstoffen mit Kohlehydraten
392 461 [1919]	CHEM. FABRIK. WORMS A. G.	Analog *D. R. P.* 368 521, aber mittels anderer aliphatischer Aldehyde anstatt Formaldehyds
393 697 [1921]	*BASF*	Analog *D. R. P.* 284 119, aber mittels propyl(iso)-naphthalinsulfosaurer Salze
395 920 [1921]	*Bayer*	Produkte aus Sulfiten und nichtfärbenden Thioderivaten der Phenole
407 994 [1918]	F. HASSLER	Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Schwefelsäure und Schwefel
409 984 [1915]	*BASF*	Verwendung von wasserlöslichen organischen, die Sulfo- oder CO_2H-Gruppe enthaltenden Verbindungen, die Leimlösung fällen
410 973 [1922]	F. HASSLER	Erhitzen von Oxybenzol- oder Oxynaphthalinsulfosäuren mit *S* und ev. H_2SO_4
412 228 [1922]	*M. L. B.*	Destillationsrückstände von der Herstellung der Phenole
413 157 [1920]	*BASF*	Verwendung der nach *D. R. P.* 388 680 erhaltenen Produkte zusammen mit synthetischen Gerbstoffen
413 256 [1922]	*M. L. B.*	Wasserlösliche Produkte, die durch Behandeln von mehrwertigen Phenolen mit Kondensationsmitteln entstehen
414 270 [1922]	"	Gerbmittel, bestehend aus den Einwirkungsprodukten von HNO_3 auf Braunkohle und Sulfitablauge
416 277 [1920] 427 999 [1920]	*Agfa, I. G.*	Produkte aus aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen, Sulfiten und Aldehyden werden in die *Cr*- bzw. *Al*-Salze übergeführt
417 972 [1920]	CHEM. FABRIK. WORMS A. G.	Produkte aus Phenolen, Acetaldehyd und Sulfiten werden mit Gerbstoffen oder Glucose verkettet und in die Metallsalze verwandelt
420 646 [1923]	*BASF*	Gerbstoffe, erhalten durch Sulfurieren von Erdöldestillaten (Petroleum, Maschinenöl)

D. R. P. (Jahr)	Patentnehmer	Inhalt
420 647 [1924]	*BASF*	Gerbstoffe, bestehend aus den Einwirkungsprodukten von HNO_3 auf fossile Stoffe und den Produkten des *D. R. P.* 292 531
422 904 [1914]	CHEM. FABRIK GÜSTROW	Einwirkung von Acetylen auf Phenolsulfosäuren bei Gegenwart von *Hg*-Salzen
423 033 [1922]	*M. L. B.*	Kondensation von aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten mit Sulfosäuren aromatischer Aldehyde
429 179 [1924]	*I. G.*	Reinigung der durch Einwirkung von HNO_3 auf fossile Pflanzenstoffe erhältlichen Gerbstoffe von *Fe* durch Fällungsmittel wie Na_2CO_3, Na_2HPO_4
433 163 [1924]	"	Gerbstoffe, bestehend aus den Einwirkungsprodukten von HNO_3 auf Holzkohle und synthetischen Gerbstoffen, die Sulfogruppen enthalten; s. auch *D. R. P.* 420 647, 438 200
433 292 [1919]	"	Gerbmittel, entstehend durch Sulfurierung von Rohanthracen, Anthracenrückständen und Reinigung der Rohprodukte mittels *Cl*, Hypochlorits, Formaldehyds u. s. w.
436 446 [1923]	A. KÄMPF	Behandeln eines Gemisches von aromatischen Oxyverbindungen und natürlichen Harzen mit H_2SO_4
436 881 [1922]	*I. G.*	Behandeln von Naphthalinsulfosäure mit Benzylchlorid und H_2SO_4
437 054 [1920]	"	Löslichmachen von Gerbstoffpräparaten mittels der Produkte des *D. R. P.* 409 984. Vgl. auch *D. R. P.* 284 119, 299 857
441 399 [1920]	A. RIEBECKsche MONTANWERKE A. G.	Einwirkung von Acetylen auf Naphthalinsulfosäuren bei Gegenwart von *Hg*-Verbindungen
445 569 [1923]	*I. G.*	Sulfurierung von Diarylmethylenäthern einwertiger Phenole
449 113 [1924]	"	Herstellung von Sulfosäuren aralkylierter mehrkerniger aromatischer oder hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Alkoholen auf die aralkylierten Kohlenwasserstoffe vor oder nach der Sulfurierung
449 114 [1925] 451 421 [1925]	"	Herstellung von alkylierten Arylsulfosäuren durch Behandeln von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit aliphatischen oder alicyclischen Alkoholen und Chlorsulfonsäure bzw. Oleum
451 534 [1922]	M. MELAMID	Anthracenöl oder Weichpech wird mit Luft verblasen, durch Lösen in Petroleum vom Pech befreit, sulfuriert und mit Formaldehyd oder Toluolsulfochlorid kondensiert; s. auch *D. R. P.* 386 297
453 477 [1925]	*I. G.*	Gerben mit den nach *D. R. P.* 453 430 hergestellten sulfurierten Kondensationsprodukten aus halogenierten Ketonen oder Aldehyden, z. B. Chloraceton und Phenolen, ev. zusammen mit natürlichen oder künstlichen Gerbstoffen

Eine wertvolle Eigenschaft zeigen viele synthetische Gerbstoffe auch dadurch, daß sie die schwerlöslichen Naturgerbstoffe (Phlobaphene) leicht löslich machen und diese somit der Gerbung zuführen (GRASSER, *Collegium* **1913**, 478 und *Ö. P.* 68796).

Auf dieses Verhalten wurden ferner die *D. R. P.* 284 119 [1914], 299 857 und 299 988 [1914] und 393 697 [1921] genommen. Aber auch nichtkondensierte Sulfosäuren, z. B. benzylsulfanilsaures Natrium: Solvenol (*I. G.*) und Solutionssalz (*I. G.*) zeigen phlobaphenelösende Eigenschaften (GRASSER, Synthet. Gerbstoffe 101 und 123). Nach dem *D. R. P.* 437 054 [1920] der *I. G.* können ferner Rohanthracensulfosäure, Phenanthrensulfosäure und die Alkalisalze der Phenanthrensulfosäure, Fluorendisulfosäure und Carbazolmono- und disulfosäure für diese Zwecke Verwendung finden. Ähnliche Verfahren ließen sich noch HASSLER (*D. R. P.* 381 414) und RENNER (*D. R. P.* 426 842) schützen.

An Stelle der freie Sulfogruppen enthaltenden synthetischen Gerbstoffe kann man auch die *Cr-*, *Al-*, *Fe-*, *Zn-*, *Mg-*, *Ce-* und Alkalisalze derselben zur Gerbung benutzen. Derartige Produkte sind die Corinale, hergestellt nach den *D. R. P.*

382 905 [1916], 386 469 [1916], 386 470 [1916] und 417 972 [1920] der CHEM. FABRIKEN WORMS. Ein ähnliches Produkt ist der Esco-Extrakt der CHEM. FABRIK HALTINGEN (*Collegium* **1917**, 124).

Außer diesen Kondensationsprodukten, die sich von den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenteers ableiten, hat man auch versucht, die Phenole des Pflanzenteers zur Gewinnung gerbender Stoffe heranzuziehen. Nach dem *D. R. P.* 322 387 [1916] behandelt man Buchenholzteer mit wässeriger Sulfitlösung und benutzt diesen Auszug nach Zusatz geringer Mengen von Aluminiumsulfat und Kupfersulfat als Gerbmittel. Ähnlich ist das Verfahren der HOLZVERKOHLUNGSINDUSTRIE A. G. (*D. R. P.* 336 895 [1916]), bei welchem ein alkalischer Buchenholzteerauszug mit Essigsäure neutralisiert und mit Formaldehyd vermischt als Gerbflüssigkeit benutzt wird.

Auch die Säureharze als Abfallprodukte aus der Mineralölfabrikation wurden für sich nach RENNER und MOELLER (*D. R. P.* 262 333 [1913]) oder nach erfolgter Behandlung mit Sulfiden bzw. Sulfhydraten (*D. R. P.* 333 403 [1918]) als Gerbmittel empfohlen. Nach dem *D. R. P.* 406 780 [1914]) mischt man schließlich aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Naphthalin) dem Säureharz zu und kondensiert nun mit Aldehyden oder Ketonen, mit Hilfe von Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid. An Stelle des Säureharzes kann man nach dem *D. R. P.* 420 646 [1923] der *BASF* auch Mineralöl mit Schwefelsäure behandeln, bis wasserlösliche Produkte entstehen, und diese nun als Gerbmittel verwenden. Des weiteren vermögen jene Sulfosäuren der Kondensationsprodukte, die Säureharzcharakter besitzen, auch schwerlösliche Pflanzengerbstoffe in Lösung zu bringen. Die Naphthensäuren (aus der Alkaliraffination der Mineralöle) können nach dem *D. R. P.* 458 338 [1923] von HILDT und MALACHOWSKI auch mit sulfurierenden Mitteln in gerbende Stoffe übergeführt werden. Auch die Kohlenwasserstoffe gesättigten und ungesättigten Charakters der aliphatischen und alicyclischen Reihe (Paraffinöl, russisches Petroleum, Dekahydroacenaphthen), sulfuriert und mit Phosphoroxychlorid zur Kondensation gebracht (*D. R. P.* 387 890 [1914]), können als Gerbmittel Anwendung finden.

BUNIMOWITSCH (*Collegium* **1927**, 543) empfiehlt Naphthensäuren für sich oder gemischt mit pflanzlichen Gerbstoffen als Gerbmittel; nach dem *D. R. P.* 412 228 [1922] der *M. L. B.* kann auch Phenolharz oder Resorcinpech derart verwendet werden. Auch Chlorschwefelphenolharz für sich oder nach erfolgter Oxydation kann nach dem *D. R. P.* 388 628 und 389 579 [1921] der *M. L. B.* als Gerbmittel benutzt werden. KÄMPF (*D. R. P.* 436 446 [1923]) kondensiert Phenol- und Naphtholsulfosäuren mit Kolophonium, Terpentin oder Pinen durch Erwärmen.

Gerbstoffe aus rezenten und fossilen Pflanzenmaterialien. Behandelt man gerbstofffreie, gebrauchte Gerberlohe, Holzkohle, Torf, Braun- oder Steinkohle mit Salpetersäure oder nitrosen Dämpfen und neutralisiert dann teilweise, so erhält man nach *M. L. B.* (*D. R. P.* 388 629, 405 799, 406 204, 410 878 [1921]), der *BASF* (*D. R. P.* 420 593) und der *I. G.* (*D. R. P.* 438 199 und 438 200 [1924]) wasserlösliche, gerbende Stoffe. An Stelle der Salpetersäure können auch Chromate oder Chromsäure benutzt werden (*D. R. P.* 406 364 [1921] von *M. L. B.*). Das Verfahren nach *D. R. P.* 407 727 [1920] der *BASF* läßt Stickstoffdioxyd auf ein Gemisch von Braunkohlenpulver, Schwefelsäure und Eisensulfat einwirken; dagegen wird nach den *D. R. P.* 429 179 und 433 162 [1924] der *I. G.* das Eisen der fossilen Pflanzenstoffe vor der Überführung in gerbende Stoffe vollständig entfernt, um ihre Angerbfarbe zu verbessern. Eine solche Verbesserung der Angerbfarbe kann nach dem *D. R. P.* 420 647 [1924] der *BASF* und 433 163 [1924] der *I. G.* auch dadurch erzielt werden, daß man den Gerbstoffen aus fossilen Pflanzenstoffen andere synthetische Gerbstoffe (Neradole) beimengt und das Gemenge zur Gerbung benutzt.

Das *D. R. P.* 414 270 [1922] von *M. L. B.* setzt den durch Oxydation der Braunkohle mit Salpetersäure erhaltenen Gerbstoff noch mit ligninsulfosauren Salzen (Zellstoffablauge) um.

Durch Oxydation von Humussäure oder Ammoniumhumat aus Humuskohle gewinnt man nach dem *D. R. P.* 420 645 [1921] der *BASF* einen Gerbstoff, der für sich angewendet wird; dagegen kann eine schwach alkalische oder neutrale Humussäurelösung für sich als Gerbstoff benutzt werden, wenn man nach REINBOLDT und BREUER (*D. R. P.* 453 435 [1926]) die Blößen mit eiweißfällenden

Stoffen (*Hg*-, *Cu*-, *Cr*-Salz, Formaldehyd, Phenole, Pikrate, natürliche oder synthetische Gerbstoffe) vorbehandelt und sie hernach mit dieser Humussäurelösung nachgerbt und letztere schließlich durch ein Säurebad fixiert.

Gereinigte und chemisch behandelte Zellstoffablaugen.

Die Ablaugen der Zellstoffabrikation enthalten neben Kohlehydraten unter anderm Ligninsulfosäuren. Letztere gehören zu den Phenolen, worin nach den Untersuchungen von KLASON (*B.* **61**, 176 [1928]) die Hydrosulfosäure des Coniferylparaldehyds vorherrscht. *Ca* und *Mg* sind an die Ligninsulfosäure gebunden; die organischen Substanzen machen etwa 12%, die Zuckerarten 1–1½% der Ablauge aus.

Zur Herstellung gerbender Stoffe aus diesen Ablaugen müssen letztere entkalkt, enteisent und konzentriert werden; die erste Operation macht auch die an Kalk gebundene Ligninsulfosäure frei, welche für die Gerbwirkung wesentlich ist. Zur Erreichung dieses Zieles wurden zahlreiche Verfahren empfohlen: STUTZER (*Collegium* **1913**, 471 und *D. R. P.* 246 658) entkalkt bis auf einen Gehalt von 0,08% *CaO* mit Hilfe von Ammoniumsulfat, HÖNIG (*D. R. P.* 132 224, 216 284 und 281 453) mit Schwefelsäure; auch Natriumcarbonat, Oxalsäure und ähnliche Fällungsmittel wurden empfohlen (PHILIPPI, *D. R. P.* 195 643 und 321 331). Nach dem *D. R. P.* 389 549 [1915] der DEUTSCH-KOLONIALEN GERB- UND FARBSTOFF-GES. behandelt man die Ablauge mit Kalk, um Fremdstoffe auszufällen und Ligninsulfosäure an Calcium zu binden; das Calciumsalz wird dann durch Salzsäure zerlegt. LANDMARK (*A. P.* 1 327 105 [1920]) zerlegt die Saccharate mit Ameisensäure, MENSING (*D. R. P.* 304 349) oxydiert die Ablauge mit Chloraten, um den organisch gebundenen Schwefel abzuspalten und dadurch die Gerbfähigkeit des Extraktes zu erhöhen. Die DEUTSCH-KOLONIALE GERB- UND FARBSTOFF-GES. vergärt die Ablauge, entfernt den gebildeten Alkohol und elektrolysiert den Rückstand (*D. R. P.* 347 201 [1917]). Einen vollständig eisenfreien Sulfitcellulose-Extrakt stellt HÜTTENES durch Behandeln der Ablauge mit Sulfiden her (*D. R. P.* 451 913 [1925]). Die *I. G.* empfiehlt Mischungen aus Sulfitablaugen und Strohaufschlußlaugen für Gerbzwecke (*D. R. P.* 451 609 [1925]). Zur Aufhellung von Sulfitablaugen wendet JORDAN (*D. R. P.* 422 328 [1923]) einen Zusatz hydrierten Naphthalins an. GRAF (*D. R. P.* 335 869 [1917]) laugt Pflanzenteer mit Sulfitablauge aus und verwendet die Lösung als Gerbmittel.

Chromhaltige Sulfitcellulose-Extrakte erzeugen PHILIPPI (*D. R. P.* 254 866 [1913]) und HÖNIG (*D. R. P.* 420 802 [1921]), eisensalzhaltige Produkte zur kombinierten Eisen-Sulfitcellulose-Gerbung die CHEM. FABRIKEN WORMS (*D. R. P.* 337 330 [1919]).

Die RIEBECKschen MONTANWERKE (*D. R. P.* 454 384, 448 910, 423 096 [1922]) sättigen einen Teil der Hydroxylgruppen der Ligninsubstanz mit Sulfochloriden, den Rest derselben acetylieren sie; in einem späteren Patente (*D. R. P.* 456 352 [1922]) empfehlen sie noch Sulfurieren dieses veresterten Produktes. Die Aldehyde der Ablauge werden an Phenol zu alkalilöslichen Kondensationsprodukten gebunden nach den *D. R. P.* 388 680 und 406 111 [1920] der *BASF.* Durch Chlor oxydierte Zellstoffablaugen benutzt STINNES (*D. R. P.* 389 470) als Gerbmittel; ebenso empfiehlt er eine nachfolgende Oxydation mit anderen Mitteln in den *D. R. P.* 397 604 und 400 255 [1921], wodurch ein Chlorgehalt bis zu 30% und ein Gehalt an „gerbenden Stoffen" bis zu 75% erreicht wird. Ähnliche Verfahren ließ sich die KOHOLYT A. G. in den *D. R. P.* 401 871 [1919] und 419 815 [1922] schützen. Eine milde Kondensation der Ablaugesubstanzen mit Schwefel führt die *I. G.* nach dem *D. R. P.* 441 770 [1925] durch.

Alle diese gereinigten bzw. chemisch behandelten Produkte, die unter dem Namen „Sulfitcellulose-Extrakt" oder unter verschiedenen Markennamen (Hansa-, Saxonia-, Excelsior-, Deka- und Gallol-Extrakt) mit einem Gehalte von 15–25% gerbenden Stoffe bei einer Dichte von etwa 30° *Bé* in den Handel kommen, finden als Gerbstoffersatz, Extraktlösemittel und Nachgerbeextrakt in den Gerbereien Verwendung.

Metallsalze als Gerbmittel. Die Aluminiumsalze gehören zu den ältesten in der Lederfabrikation benutzten Gerbstoffen; erst die neuere Zeit zog die Chrom- und Eisensalze für diese Zwecke heran. Außer diesen heute allgemein verwendeten anorganischen Gerbmitteln können aber auch noch andere hierfür Verwendung finden.

Von den Halogenen zeigen Chlor und Brom das beste Gerbvermögen. Schwefel kann sowohl aus Thiosulfaten abgespalten als auch in seiner Schwefelkohlenstofflösung als Gerbstoff verwendet werden. Von den anderen Metalloiden weisen die Wismutsalze das beste Gerbvermögen auf (APOSTOLO, *Collegium* **1913**, 420). Während Kobalt-, Nickel- und Mangansalze nahezu keine gerbende Wirkung zeigen (ANDREIS, *Collegium* **1917**, 390), kann Zink sowohl als Sulfat wie auch als Sulfophenolat bzw. Ferrozinksulfat benutzt werden (GAWALOWSKY, *Collegium* **1919**, 372). Auch unlösliche Metallgallerten können nach SOMMERHOFF (*Collegium* **1913**, 381) als Gerbmittel Verwendung finden. Die Umsetzung löslicher Magnesiumsalze in unlösliche innerhalb der Blöße empfiehlt HELL (*D. R. P.* 377 536) als Gerbmethode, während ZINGRAF ein Gemisch aus Bolus und Alaun zur Anwendung bringt (*D. R. P.* 297 878). Aluminiumphosphat wendet WYNDHAM (*D. R. P.* 330 858) an, einen Zusatz von Formiaten bzw. Acetaten zur Alaungerbung beschreibt RÖHM (*D. R. P.* 341 832). Kieselsäure in kolloidaler Form benutzen HOUGH & CIE. (*D. R. P.* 322 166).

Für das Gerben mit Eisensalzen nahm JOHNSON 1770 das erste Patent; ihm folgten später BAUTSCH [1796], BORDIER [1842], BELLFORD [1855], PARESI [1877], KNAPP (*D. R. P.* 444 [1877], 10518 [1879]), FRIES (*D. R. P.* 39758), REINSCH (*D. R. P.* 70226 [1892]). Nach neuerem Prinzipe imprägniert man die Blößen mit dem leicht eindringenden Ferrosalz und verwandelt dieses nachher durch Oxydation in das gerbende Ferrisalz: BYSTRON und VIETINGHOFF (*D. R. P.* 255 320 bis 255 326), STECHER und MENSING (*D. R. P.* 314 487 [1915], 314 885, 319 705, 319 859 [1916]). Als Oxydationsmittel kommen hierbei besonders Nitrit, Chlorate oder Chromsäure zur Anwendung. Eisenformiat empfehlen die CHEM. FABRIKEN WORMS (*D. R. P.* 349 036 [1916], 350 326 [1918]) und *t. Meer* (*D. R. P.* 334 004 und 349 363 [1917]), eine Nachbehandlung der eisengaren Leder mit Sulfiden RÖHM (*D. R. P.* 338 477 und 349 335 [1917]).

Celluloseextrakt benutzte MOOS (*D. R. P.* 339 028 [1917]) als erster in der Eisengerbung, RÖHM verwendet Aldehyd und nach der Gerbung eisenfällende Stoffe (Alkalien, Phenol, Naphthole, Seifen). *D. R. P.* 338 477 [1916]. Siehe auch *D. R. P.* 479 620 von REISCHACH & Co.

Eine kombinierte Eisen-Magnesium-Gerbung wurde von *t. Meer* empfohlen (*D. R. P.* 339 418 [1918]). Kieselsaures Eisen findet nach RÖHM im *D. R. P.* 378 450 [1918] Verwendung; in einem späteren Patente werden für denselben Zweck Eisenchlorid + Wasserglas + Celluloseextrakt empfohlen (*D. R. P.* 419 778 [1923]). Basische Ferrisalze wendet CASABURI (*Collegium* **1919**, 73 und **1920**, 295), ein nichthygroskopisches Eisenchlorsulfat RÖHM (*D. R. P.* 341 789 [1918]) an. Kombinierte Eisen-Chrom-Gerbungen ließen sich KANET (*D. R. P.* 306 015 [1915]) und *t. Meer* (*D. R. P.* 334 004 [1916]) schützen (Cortannol-Extrakte).

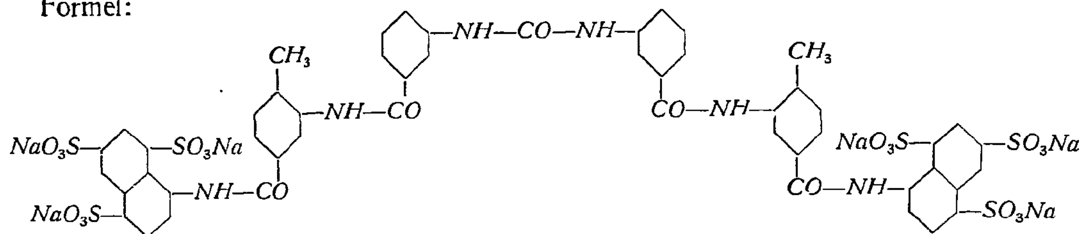
Für die reine Chromgerbung finden außer den üblichen Chromsalzen Chromalaun bzw. Bichromaten (die ersten Patente stammen von HEINZERLING, u. zw. *D. R. P.* 5208, 10665, 14769) noch das Chromformiat nach WOLFF (*D. R. P.* 244 320 und 262 049 [1912]), ein basisches Chromchlorid (*Griesheim*) und die sog. Chromgerbextrakte Verwendung; letztere kommen unter den Namen Chromalin (EBERLE), Chromgerbsalz (*Bayer*), Chromosale, Chromlauge und Chromacyl (*BASF*) und Koreon (RÖHM & HAAS) mit einem Gehalte von 26–35% Cr_2O_3 in den Handel. In neuerer Zeit spielen die komplexen Chromsalze in der Chromgerbung wieder eine wichtige Rolle, nachdem auf ihre Verwendung bereits KAUSCHKE das erste Patent (*D. R. P.* 295 518) genommen hatte.

Literatur: *a)* Zeitschriften. ANACKER, *Collegium* **1928**, 495. – BERKMANN und KIPRIANOFF, ebenda **1928**, 177. – BUCKOW, ebenda **1919**, 211. – CASABURI, ebenda **1927**, 545. – DIERDORF, ebenda **1913**, 366. – DRU, ebenda **1926**, 92. – GRASSER, ebenda **1913**, 413, 478, 616. – GRASSER, Technikum-Ledermarkt **1913**, 201. – GRASSER, *Kunststoffe* **1913**, 401. – GRASSER, *Collegium* **1920**, 234. – HERZOG, ebenda **1926**, 203. – HOEVEN, ebenda **1924**, 251. – KOHN, BREDIS und CREDE, ebenda **1924**, 118. – MOELLER, ebenda **1921**, 232 und **1922**, 400. – PAESSLER, ebenda **1919**, 18. – POWARNIN, ebenda **1924**, 156. – STIASNY, ebenda **1913**, 142. – STIASNY und ORTH, ebenda **1927**, 189. – SÜVERN, ebenda **1921**, 31.

b) Bücher: BORGMANN, Die Chromgerbung [1923]. – GNAMM, Die Gerbstoffe und Gerbmittel [1925]. – GRASSER, Synthetische Gerbstoffe [1920]. – GRASSER, Die künstlichen Gerbmittel (in GRAFE, Handbuch d. organ. Warenkunde, Bd. V/2, [1928]). – HEGEL, Die Chromgerbung [1898]. – JETTMAR, Die Chromgerbung [1923]. – JETTMAR, Die Eisengerbung [1920]. – KNAPP, Mineralgerbung mit Mineralsalzen [1892]. – MEZEY-LAMB, Die Chromlederfabrikation [1925]. – REUBIG, Die prakt. Chromgerberei und Färberei [1926].

Grasser.

Germanin (*I. G.*) *Bayer* 205. Natriumsalz einer Harnstoff-di-m-aminobenzoyl-m-amino-p-methylbenzoyl-1-naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure von nachstehender Formel:



hergestellt nach *D. R. P.* 427857 (POULENC FRÈRES, E. FOURNEAU, J. TRÈFOUEL, Paris) durch Reduktion der 3-Nitro-4-methyl-benzoylverbindung der 1-Naphthylamino-4,6,8-trisulfosäure, Umsetzen der erhaltenen Aminoverbindung mit Nitrobenzoylchlorid und Reduktion der erhaltenen Nitroverbindung zu m-Aminobenzoyl-3-amino-4-methylbenzoyl-1-naphthylamino-4,6,8-trisulfosaurem Natrium. Behandlung mit Phosgen führt zum Harnstoff. Weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver, geschmacklos, Verwendung gegen die Schlafkrankheit in 10—20%iger Lösung subcutan, intravenös, intralumbal. Auch bei Tierseuchen von Erfolg. *Dohrn.*

Germanium, *Ge*, Atomgewicht 72,5, Ordnungszahl 32, wurde von CL. WINKLER 1886 (*B.* **19**, 210 [1886]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **34**, 177 [1886]; **36**, 177 [1887]) im Argyrodit von Freiberg i. S. entdeckt, nachdem MENDELEJEW schon 1871 (*A. Suppl.* 8 200) seine Existenz vorausgesagt hatte („Ekasilicium"). Es bildet grauglänzende Oktaeder. *Schmelzp.* 958,5°, beim Erkalten spratzend; D^{20}_{0} 5,35; Härte nach GILL zwischen 6 und 6,5 (L. M. DENNIS, K. M. TRESSLER und F. E. HANCE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2033 [1923]). Germanium ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig; bei Glühhitze verbrennt es unter Bildung weißer Dämpfe zu Germaniumdioxyd. Es löst sich in Königswasser zu Germaniumdioxyd, nicht in Salzsäure. Es gibt 2 Reihen von Verbindungen, den Oxyden *GeO* und GeO_2 entsprechend.

Vorkommen. Spärlich. In Form von Silbersulfogermanaten im Argyrodit von Freiberg (73,5% *Ag*, 17—18% *S*, 0,21% *Hg*) und von Bolivia, dann in dem Silbermineral Canfieldit von Bolivia — beide Mineralien enthalten 6—7% des Metalls —, im Euxenit zu 0,1%, in Niob- und Tantalmineralien, z. B. im Samarskit (bis 1,5%), im Tantalit (0,02%), im Niobit (0,03%). Ein seltenes, neuerdings aufgefundenes germaniumhaltiges Mineral ist der Germanit von Tsumeb in Südwestafrika. Er enthält 5,1% *Ge* (neben 0,57% *Ga*, 44,01% *Cu*, 30,96% *S*, 5,08% *Fe*, 6,83% *As*, 2,74% *Zn*, 2,26% *Pb*, 1,84% SiO_2 u. s. w.) (J. S. THOMAS und W. PUGH, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 816; *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 168), nach anderer Angabe (PUFAHL, *Metall u. Erz* **19**, 324 [1922]) sogar 6,20% *Ge*, s. auch L. DEDE und N. RUSS (*B.* **61**, 2451 [1928]), während in dem ähnlichen „Rosenerz" von Tsumeb 8,71% *Ge* neben 0,74% *Ga* gefunden wurden (F. W. KRIESEL, *Metall u. Erz* **20**, 257 [1923]). Analyse des Erzes s. auch F. W. KRIESEL, *Chem.-Ztg.* **48**, 961 [1926]. Die ergiebigste Germaniumquelle sind wohl z. Z. die Rückstände der amerikanischen Zinkerze (L. M. DENNIS und J. PAPISH, *Chem. News* **123**, 190 [1921]). Auch Enargite, weitverbreitete Kupfermineralien, enthalten vielfach bis über 0,1% des Metalls und sind deshalb lohnende Ausgangsstoffe (J. PAPISH, F. M. BREWER und D. A. HOLT, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 3028 [1923]), ferner Germanit.

Darstellung. Sie ist häufig etwas mühsam, weil viele Begleitstoffe abzutrennen sind. Aus dem Argyrodit gewinnt man Germaniumdioxyd durch Verschmelzen mit Salpeter und Kaliumcarbonat. Man löst die vom Silber abgegossene Schmelze in Wasser, filtriert Eisenoxyd ab und dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ein. Das Germaniumdioxyd scheidet sich allmählich ab. Es wird mit Kohle unter geschmolzenem Kochsalz oder mit Kaliumcyanid und Kohle reduziert. Kleinere Mengen von Dioxyd kann man auch mit Wasserstoff bei 500—540° in Metall überführen (L. M. DENNIS, K. M. TRESSLER und F. E. HANCE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2033 [1923]). Die aluminothermische Darstellung ist unzweckmäßig. Gewinnung aus Germanit s. bei J. S. THOMAS und W. PUGH, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 816; *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 168; F. W. KRIESEL, *Chem.-Ztg.* **48**, 961 [1926]; W. KEIL. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **152**, 101; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3592; DEDE und RUSS, *B.* **61**, 2453. Aus dem rohen Zinkoxyd, das aus amerikanischen Zinkerzen erhalten wird, isoliert man das Germanium in Form von flüchtigem Germaniumtetrachlorid, indem man die salzsaure Lösung destilliert (L. M. DENNIS und J. PAPISH, *Chem. News* **123**, 190 [1921]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 213 [1921]; *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **120**, 1 [1921]; s. auch H. C. FOGG und C. JAMES, *Journ. Amer. chem. Soc.* **41**, 947 [1919]). Die Trennung des Germaniums von seinen Begleitern wird ausführlich von J. WADA und S. KATO (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **3**, 43; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3170) sowie von DEDE und RUSS beschrieben.

Von den zahlreichen Verbindungen des Germaniums ist am wichtigsten das Germaniumdioxyd, GeO_2, ein dichtes, weißes Pulver, in 3 allotropen Formen existierend (J. H. MÜLLER und H. R. BLANK, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 2358 [1924]). D^{18} 4, 703. Feuerbeständig. Löslich in Alkalihydroxyden uud -carbonaten zu Salzen der Germaniumsäure, z. B. Na_2GeO_3 (W. PUGH, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 2828). 1 Tl. löst sich bei 20° in 247,1 Tl. Wasser, bei 100° in 95,3 Tl. Geschmack wenig charakteristisch, stark haftend. Die Verbindung wird durch Rösten des Metalls oder seines Sulfids an der Luft oder durch Oxydation des Metalls mit Salpetersäure u. s. w. gewonnen.

Es gibt ferner einen Germaniumwasserstoff, GeH_4, und Alkylderivate desselben, Halogenverbindungen, z. B. $GeCl_2$, $GeHCl_3$, $GeCl_4$, außer dem Germaniumdioxyd auch ein Monoxyd, GeO, ferner Sulfide, GeS und GeS_2 u. s. w., auf die wir nicht näher eingehen wollen, weil sie nur rein wissenschaftliches Interesse haben.

Verwendung. Germanium wird als Kontaktgleichrichter empfohlen (E. MERRITT, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 1606). Gläser, die statt Kieselsäure Germaniumdioxyd enthalten, sind leichter homogen und luftblasenfrei als Kieselsäuregläser zu gewinnen. Sie haben auch einen höheren Brechungsexponenten als letztere (L. M. DENNIS und A. W. LAUBENGAYER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 1945 [1925]). Eine technische Verwertung ist wohl ausgeschlossen.

Man hat mehrfach Versuche gemacht, das Germaniumdioxyd in die Therapie einzuführen (J. MESSNER, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 821 [1925]), so als Mittel gegen Anämie (L. KAST, H. M. CROLL und H. W. SCHMITZ, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 208); doch konnten die erzielten Erfolge bisher nicht bestätigt werden (M. ALEXANDER, Ber. ges. Physiol. **24**, 283 [1924]). Über die blutstillende Wirkung und die Erhöhung der Gerinnbarkeit des Blutes durch Germaniumdioxyd in Tierversuchen s. F. S. HAMMETT, J. E. NOWREY JUN. und J. H. MÜLLER, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 834.

Literatur: W. PRANDTL in GMELIN-KRAUTs Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. FRIEDHEIM (†) und F. PETERS, Bd. IV, Abt. 1, S. 217, Heidelberg 1911. — L. M. DENNIS, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **174**, 97 [1928]. — R. SCHWARZ, *B.* **62**, 2477 [1929]. *G. Cohn.*

Geschoßmantellegierung besteht aus 80% Kupfer und 20% Nickel.
E. H. Schulz.

Geschwindigkeitsmesser kommen in Frage für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper. Die Geschwindigkeitsmesser für Gase und Dampf s. unter Gasgeschwindigkeitsmesser (Bd. V, 548) und Dampfmesser (Bd. **III**, 537) und für Flüssigkeiten s. Flüssigkeitskontrollapparate (Bd. V, 412). Bei festen Körpern kommt es darauf an, ob sie eine Kreisbewegung ausführen oder sich in gerader Richtung bewegen. Im ersten Falle verwendet man die Zentrifugalkraft, indem man die Verschiebung von Zentrifugalpendeln, d. h. von Schwungmassen, die sich um eine Achse drehen, auf ein Zeigerwerk überträgt, das ohne weiteres die Umdrehungszahl in der Zeiteinheit angibt. Diese Apparate, Tachometer genannt, werden entweder mit der Umdrehungsachse direkt oder mit Schnur-, Riemen- oder Kettenübertragung verbunden. Für zeitweilige Messung versieht man sie mit Aufsteckdorn oder Gummihaftring. Die Zählzeit mißt man mit einer Stoppuhr besonders oder schaltet die Stoppuhr in eine Kupplung ein, so daß sie selbsttätig in Betrieb gesetzt wird. Solche Apparate liefern BLANCKE & Co., Merseburg. Ein anderes Prinzip wird von BRAUN benutzt, nämlich die Gestaltveränderung einer Luftblase, die in einem sich drehenden, mit Glycerin gefüllten Röhrchen sich befindet.

In diesen, Gyrometer genannten, von GRADENWITZ, Berlin, hergestellten Apparaten senkt sich bei der senkrechten Achsenstellung die Luftblase nach unten und gibt eine scharfe Trennungsfläche für die Ablesung selbst bei hohen Tourenzahlen bis 18 000 Umdrehungen pro 1'. Bei geringen Tourenzahlen von einigen Umdrehungen pro 1' an wird das Luftblasenrohr fast waagerecht gelegt und mittels Wasserwaage in dieser Stellung gesichert. Da keine Reibungsteile, abgesehen von der durch Kugellager und selbsttätige Schmierung begünstigten Drehbewegung, vorhanden sind, sind diese Apparate besonders brauchbar für Zentrifugen, Elektromotoren, Dampfturbinen, Bohrmaschinen, Transmissionen sowie zur Prüfung des Gleichmäßigkeitsgrades der Umdrehungen.

Die Tachometer können mit Aufzeichnungsapparaten verbunden — sie heißen dann Tachographen — und so auch für Dauerkontrollen verwendet werden. Die rotierenden Achsen werden auch mit Zählapparaten versehen, die auf ein Zeigerwerk einwirken, und ergeben so die Umdrehungszahl in einer bestimmten Zeit. Auch diese Apparate können mit Aufzeichnung verknüpft werden. Einfacher in der

Ausführung sind die Zählapparate, bei denen jede einzelne Umdrehung sich auf einen Schaltmechanismus überträgt. Man erhält so direkt die Umdrehungszahl in der Zeiteinheit und kann sie mit einem Registrierwerk verkuppeln.

Soll die Geschwindigkeit eines in gerader Richtung sich bewegenden Körpers gemessen werden, so können die für die Kreisbewegung genannten Apparate verwendet werden, wenn sie in Form einer sich abrollenden Scheibe in den Weg eingeschaltet werden. Die Meßapparate übernehmen dann die gleiche Umfangsgeschwindigkeit und zeigen direkt den durchlaufenen Weg an. So wird z. B. bei Aufzügen in das Drahtseil eine mit dem Zählwerk verbundene Scheibe eingeschaltet oder bei den Transportgeräten die Umdrehungszahl eines Rades zur Aufzeichnung benutzt. In Umkehrung des Prinzips der Gasmessung werden auch Anemometer oder Flügelräder — bei Schiffen solche von schraubenartiger Beschaffenheit — für die Messung verwendet, wobei natürlich auf die Reibung und die sonstigen Einflüsse Rücksicht zu nehmen ist. Ohne Reibung arbeiten die nach dem Prinzip der Gas- und Flüssigkeits-Geschwindigkeitsmesser konstruierten Apparate, welche die durch die Geschwindigkeit erzeugte Druckdifferenz vor und hinter dem Transportgerät berücksichtigen und besondere Mundstücke hierzu einmontiert enthalten.

Die Geschwindigkeitsmessung ist für den ordnungsmäßigen Betrieb in sehr vielen Fällen geboten, wo es sich darum handelt, in stets gleichmäßiger Weise einen bestimmten Prozeß durchzuführen, um eine günstige Ausbeute zu erzielen. So ist die Durchsatzmenge von Öfen für die Gewinnung der Metalle, von Wasch- und Absorptionsapparaten, Zerkleinerungsapparaten, Mahl- und Mischvorrichtungen, Siebanlagen u. s. w. von größter Wichtigkeit, zumal wenn die Apparate mit selbsttätigen Aufgabe- und Transportvorrichtungen versehen sind und die Kontrolle auch in Zeiten ausgeübt werden soll, wo keine Bedienung zur Stelle ist. *H. Rabe.*

Gespinstfasern s. Asbest, Bd. I, 629, Baumwolle, Bd. II, 125, Flachs, Bd. V, 381, Hanf, Jute, Kapok, Kunstseide, Ramie, Seide, Wolle.

Getreide und seine Verarbeitung. Das Getreidekorn ist, botanisch betrachtet, die einsamige Schließfrucht („Karyopse") der Getreidepflanze. Der Same ist von der Fruchtschale eng umgeben. Die Spelzen, die während des Wachstums die Blütenhülle umkleiden, bleiben an dem reifen Getreidekorn nur bei einigen Getreidearten mit der Fruchtschale mehr oder wenig eng verbunden; so beim Spelz, Hafer, Reis und der Gerste, während beim Roggen und Weizen das reife Getreidekorn aus den Spelzen fällt oder beim Drusch aus den Spelzen herausgeschlagen wird. Morphologisch und anatomisch unterscheidet man an dem Getreidekorn den Keimling (Embryo), den Mehlkörper (Endosperm) und die Schale, Organe von ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung und verschiedener physiologischer Bedeutung. Für die Verarbeitung des Getreidekorns in der Technik der Getreidenährmittel spielt dieser Aufbau eine große Rolle, und die verschiedenen Erzeugnisse aus Getreide sind in ihrer Beschaffenheit weitgehend von dem Gehalt an jenen einzelnen Organen des Getreidekorns bestimmt.

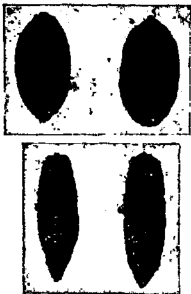


Abb. 338. Oben: Weizenkorn; unten: Roggenkorn. Links: Rückseite mit Keimling unten und Haarschopf oben; rechts: Bauchseite mit Furche.

Die größte Verbreitung der aus Getreide hergestellten Nahrungsmittel hat das Brot, eine Zubereitung, die durch ihre Art und Beschaffenheit geradezu die Grundlage der Ernährung der Kulturvölker geworden ist. Es ist das Nahrungsmittel, das in stets genußfertigem Zustande eine recht lange Haltbarkeit besitzt und bei gutem, aber keineswegs ausgesprochenem Geschmack bekömmlich und nahrhaft ist. Brot läßt sich aus den Mehlen aller Getreidearten erbacken; im besonderen eignen sich jedoch zur Brotbereitung die Mehle des Roggens und Weizens, und diese beiden Getreidearten sind es auch, die zur Brotnahrung in den Kulturländern vornehmlich angebaut werden. Roggen und Weizen bezeichnet man daher als das Brotgetreide, im Gegensatz zu den anderen Getreidearten, die vorzugsweise der Fütterung der Nutztiere dienen, also Futtergetreide sind. Diese Einteilung ist freilich nicht streng zu nehmen; denn wie von Fall zu Fall auch Mais, Hafer, Gerste, Reis zur Brotbereitung verwendet werden, wird von dem Brotgetreide im besonderen der Roggen zu einem erheblichen Anteil verfüttert.

Die äußere Beschaffenheit und der innere Bau des Roggen- und Weizenkorns.

Äußerlich betrachtet, stellt sich das Getreidekorn dar als ein durch verschiedene Wölbung der gegenüberliegenden Flächen einseitig zusammengedrücktes, ovales Gebilde. Der stark gewölbten Rückenseite ist an dem einen Ende der Keimling eingelagert; die gegenüberliegende Fläche, Bauchseite, ist mit einer tiefen Furche versehen. Die Roggenfrucht ist mehr langgestreckt, oben abgeplattet, nach unten spitz zulaufend. Das Weizenkorn ist rundlicher und voller und ohne deutliche Abplattung am Scheitel. Da es vom Roggen wegen der für seine Fortpflanzung notwendigen Fremdbestäubung verschiedene ausdauernde Arten nicht gibt, ist auch die Gestalt des Roggenkorns viel einheitlicher als diejenige des Weizenkorns, das verschiedenen, botanisch wohl charakterisierten Arten entstammen kann. Das Weizenkorn ist bald länglicher, flacher, bald rund und voll. In gleichem Maße variieren auch andere Merkmale mehr als beim Roggen. Die Grundfarbe des Roggens ist gelb. Die gelbe Farbe wird durch grünen, blauen und braunen Einschlag abgetönt. Da der Farbton durch die gefärbten Aleuronzellen verursacht oder wenigstens beeinflußt wird und umsomehr zum Ausdruck kommt, je dünner die Schalen sind, so werden die blaugrünen Sorten als dünnschaliger bevorzugt. Die gelbe Farbe des Weizenkorns weist nie einen blaugrünen Ton auf, weil die Aleuronzellen des Weizens ungefärbt sind. Dagegen wird hier der Farbton durch die Farbstoffschicht der Fruchtschale und den Mehlkern selbst bestimmt, und als dünnschalig und gut gelten die bräunlichgelben Sorten gegenüber den strohiggelben.

Augenfällige Verschiedenheiten weist das Korn auch im Schnitt auf. Der Mehlkörper kann rein weiß „mehlig" sein oder hornartig „glasig", je nach dem niedrigeren oder höheren Eiweißgehalt des Kornes. Die Abstufungen sind mannigfach. Die glasigen Körner haben einen relativ höheren technischen Wert (s. Backfähigkeit). Die Betrachtung des Getreidekorns im Schnitt bildet eine der praktischen Bewertungsmethoden des Getreides, indem der prozentuelle Anteil der Glasigkeit festgestellt wird. Um eine größere Anzahl Körner gleichzeitig zu schneiden und übersichtlich anzuordnen, sind Apparate im Gebrauch, von denen die Kornschneider nach POHL und nach KICKELHAYN zu nennen sind.

Über weitere Merkmale des Brotkorns gibt nachfolgende Zusammenstellung Aufschluß:

	Korngröße	Korngewicht	*spez. Gew.*	*hl*-Gew.
Roggen	8,4×3,0 *mm*	13–48 *mg* (im Mittel 23 *mg*)	1,290–1,402	66–80 *kg* (im Mittel 71,2 *kg*)
Weizen	6,5×4,0 „	15–52 „ („ „ 35 „)	1,242–1,395	71—82 „ („ „ 75,5 „)

Für die Bewertung des Getreides kommt diesen Konstanten folgende Bedeutung zu: Große und schwere Körner geben meist viel helles Mehl; doch läßt die Backfähigkeit zu wünschen übrig. Um eine größere Anzahl Körner, deren Gewicht festgestellt werden soll, abzuzählen, benutzt man Körnerzähler: mit Vertiefungen versehene Platten, in denen die bestimmte Zahl von Körnern festhaftet. Ein hohes Maßgewicht deutet wiederum auf hohen technischen Wert des Mehles. Die Annahme der Praxis, daß das *hl*-Gewicht die Mehlausbeute direkt bestimmt, etwa in dem Sinne, daß ein im Hektoliter 75 *kg* schwerer Weizen auch 75% weißes Mehl gibt, trifft nicht zu.

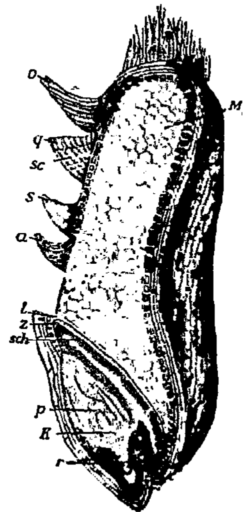


Abb. 339. Längsdurchschnitt des Weizenkorns. *K* Keimling mit *r* Wurzelkeim; *p* Blattanlage; *sch* Schildchen; *z* Aufsaugeepithel; *M* Mehlkern; *l* leere Schicht; *a* Aleuronzellen; *o* bis *s* Schale des Kornes; *o* Oberhaut mit Längszellen; *q* Querzellen; *sc* Schlauchzellen; *s* Samenhaut.

Zur Bestimmung des *hl*-Gewichts dient der Getreideprober der Normaleichungskommission, der in Größen zu $^1/_4$ *l*, zu 1 *l* und zu 20 *l* im eichpflichtigen Verkehr ist. Der $^1/_4$-*l*-Prober ist der gebräuchliche. Das Prinzip ist folgendes: Das durch ein Gegengewicht tarierte Maßgefäß wird durch ein Füllrohr, dieses durch einen Schüttzylinder beschickt, um eine gleichmäßige Füllung zu sichern. Von dieser hängt auch die Genauigkeit der Bestimmung ab. Das gefüllte Maßgefäß wird an den einen Waagebalken gehängt und durch Gewichte in Gleichgewicht gebracht. In der von der Normaleichungskommission herausgegebenen Tabelle wird das *hl*-Gewicht aufgesucht.

Zur Bestimmung des *spez. Gew.* bedient man sich zweckmäßig der sog. Schwimmethode (NEUMANN), wobei man eine genau gemessene Kornmenge in einem graduierten Gefäß zu einer spezifisch schweren Flüssigkeit (Tetrachlorkohlenstoff) gibt. Das Korn schwimmt obenauf. Dann fügt man so lange eine leichte Flüssigkeit (Kohlenwasserstoff, z. B. Petrol) hinzu, bis die Hälfte des Kornes untergesunken ist. Aus den Flüssigkeitsmengen und deren genauem *spez. Gew.* berechnet man das *spez. Gew.* der Mischung und damit das mittlere *spez. Gew.* des geprüften Kornes.

Den inneren Bau des Getreidekorns veranschaulicht der nebenstehende Längsdurchschnitt eines Weizenkorns (Abb. 339) mit den entsprechenden Erläuterungen. Die Abbildung ist insofern stark schematisiert, als der Keimling im Verhältnis zum Mehlkörper sehr groß, die Frucht- und Samenschale sehr dick gezeichnet sind.

Der Keimlingsanteil beträgt beim Weizenkorn 3–4%; beim Roggenkorn schwankt er zwischen 2,5–6,5%. Das Keimlingsgewebe besteht aus regelmäßigen, jugendlichen, mit Eiweiß und Fett gefüllten Zellen, wie sie dem Fortpflanzungsgewebe stets eigen sind. Der Mehlkörper, 76–78% des Roggenkorns, 83–85% des Weizenkorns, ist durch groslumige, dünn-

wandige Zellen, die mit Stärke und Eiweiß gefüllt sind, ausgezeichnet. Seine äußere Schicht — die Wabenschicht —, die noch etwa 7—9% ausmacht, ist anatomisch und wohl auch physiologisch von dem inneren Gewebe ganz verschieden. Sie besteht aus gleichartig ausgebildeten und regelmäßig angeordneten Zellen, deren Inhalt — Eiweiß und Fett — von einer elastisch zähen, widerstandsfähigen Membran umschlossen wird. Keimling und Mehlkörper umgibt als Schutz die aus Samenhaut und Fruchtschale bestehende Schale, ihrer Aufgabe gemäß aus dickwandigen, langgestreckten, inhaltsfreien Zellen mit widerstandsfähiger Cellulosewandung bestehend. Sie dürfte 7—10 und mehr Anteile des ganzen Kornes ausmachen.

Chemische Zusammensetzung des Roggens und Weizens und ihrer Mahlprodukte.

Die Inhaltsstoffe der einzelnen Organe des Kornes sind qualitativ und quantitativ erheblichen Schwankungen unterworfen, und je nach der größeren oder geringeren Mächtigkeit der einzelnen Schichten finden sich naturgemäß auch Unterschiede in der Gesamtzusammensetzung des Getreides derselben Art. Die Kenntnis der stofflichen Zusammensetzung der einzelnen Organe leitet sich aus den Untersuchungsergebnissen der Mahlprodukte ab; denn eine exakte Trennung der Gewebe ist nicht möglich. Im Mahlprozeß läßt sich noch am reinsten der Keimling abscheiden. Die Schale ist stets mehr oder weniger mit Mehlkörpersubstanz behaftet, und auch in den Schälabfall gelangen Anteile des Endosperms. Der Mehlkörper wiederum wird in den hellsten Auszugmehlen am reinsten dargestellt sein. So läßt sich aus dem nachfolgenden Zahlenmaterial für die Zusammensetzung der Mahlprodukte und Abfälle auch über die stoffliche Beschaffenheit der einzelnen Kornelemente das Nötige entnehmen.

Die Bestimmungsmethoden, die in der Chemie des Getreides angewendet werden, sind der Hauptsache nach die in der Agrikulturchemie und Nahrungsmittelchemie üblichen Methoden. Nur im einzelnen sind sie ergänzt und für das Material spezialisiert.

Tabelle 1.

	In der Trockensubstanz							Von 100 Tl. Substanz sind durch die Analyse ermittelt
	Mineral-bestand-teile (Asche)	Fett (Äther-extrakt)	Eiweiß (Protein) ($N \times 6,25$)	Kohlenhydrate			Pentosane	
				Zucker	Stärke	Holzfaser		
Roggen, ganzes Korn	1,95	1,88	11,61	8,75	60,33	1,97	8,45	94,94
Feinstes Mehl (0—30)	0,46	0,69	6,70	4,65	81,53	0,07	3,55	97,65
Zweites Mehl (30—60)	0,94	1,43	11,00	7,18	69,44	0,40	5,25	95,64
Drittes Mehl (60—65)	1,74	2,29	14,47	8,98	60,27	0,93	7,02	95,70
Nachmehl (65—70)	2,09	2,71	16,58	11,45	55,40	1,22	8,13	97,58
Kleie (70—95)	4,83	3,62	17,58	12,96	20,49	5,79	22,59	87,86
Schälabfall I	4,34	5,98	21,05	8,31	13,52	10,85	24,17	88,22
Schälabfall II	3,25	2,87	11,14	4,77	11,30	14,39	36,35	84,07
Saugfilterabfall	3,84	3,40	13,36	6,46	29,41	10,84	24,84	92,15
Keime	5,54	11,95	44,74	22,62	—	3,94	7,32	91,11

Tabelle 2.

	In der Trockensubstanz							Von 100 Tl. Substanz sind durch die Analyse ermittelt
	Mineral-bestand-teile (Asche)	Fett (Äther-extrakt)	Eiweiß (Protein)	Kohlenhydrate			Pentosane	
				Zucker	Stärke	Holzfaser		
Weizen, ganzes Korn	1,92	2,29	14,49	5,19	67,25	2,51	7,94	101,59
Feinstes Mehl (0—30)	0,49	1,14	12,24	2,14	80,29	0,12	2,59	99,01
Zweites Mehl (30—70)	0,88	1,86	14,08	4,67	75,69	0,20	3,37	100,75
Drittes Mehl (70—75)	2,36	4,04	19,36	8,50	61,13	1,05	5,52	101,96
Nachmehl (75—80)	3,32	4,63	20,35	9,97	47,18	3,09	11,62	100,16
Feine Kleie (80—89)	5,82	5,38	18,30	9,02	15,65	9,75	22,52	86,44
Grobe Kleie (89—93)	7,59	5,15	17,39	8,56	8,74	11,33	30,49	89,25
Schalenkleie (93—98,5)	7,54	5,18	17,39	8,67	14,14	9,69	29,32	91,93
Schälabfall I	4,44	3,52	14,62	6,30	24,36	18,45	24,96	96,65
Keime	5,50	12,00	40,75	20,75	—	2,50	11,55	93,05

Mineralbestandteile. Die Mineralsubstanz des Getreidekorns besteht aus phosphorsauren Salzen. Von den Basen überwiegen das Kali und die Magnesia; Kalk und Natron treten zurück. Zu der Verteilung der Mineralsubstanz ist zu bemerken, daß in dem Mehlkern die Magnesia dem Kalk gegenüber nicht in dem Maß überwiegt wie im ganzen Korn. In den Feinmehlen nähert sich das Verhältnis Kalk : Magnesia = 1 : 1, während es im ganzen Korn wie 1 : 4 gefunden wurde. LOEW knüpft an diese Tatsache in Vertretung seiner Theorie des Kalkfaktors interessante Betrachtungen über den Verbrauch der helleren und dunkleren Mehle, welch letztere er nicht ohne künstliche Kalkanreicherung genossen sehen will (Ztschr. f. d. g. Getreidew. **1914**, Heft 2–4). Reich an Mineralsubstanz ist auch der Keimling, dessen Asche in der Hauptsache aus phosphorsaurem Kalium besteht. In der Schale des Kornes finden sich phosphorsaures Kalium und phosphorsaures Magnesium, letzteres besonders angehäuft. Der Gehalt des Kornes an Kieselsäure ist auf diese Elemente lokalisiert.

Schwankungen in dem Gesamtgehalt an Mineralsubstanz im Korn sind wohl beobachtet, gehören aber zu den Ausnahmen. Im allgemeinen ist der Aschegehalt des Kornes ziemlich konstant und liegt bei Roggen wie bei Weizen um 2%.

Zur Bestimmung der Asche, die bei Mehlen aus noch weiter unten anzuführenden Gründen eine wichtige und häufige analytische Arbeit darstellt, bedient man sich zweckmäßig großer Muffelöfen, in denen das Mehl in Schalen von feuerfestem Porzellan verascht wird. Die Leistungsfähigkeit solcher Öfen ist naturgemäß sehr groß. Befürchtungen, daß Aschebestandteile sich verflüchtigen, wie das bei manchen anderen Pflanzenorganen beobachtet ist, bestehen nicht, da die phosphorsauren Salze des Getreidekorns sehr feuerbeständig sind.

Fett. Der an sich geringe Fettgehalt des Kornes, der rund etwa 2% beträgt, ist hauptsächlich in den Keimen und in der Aleuronschicht der Wabenzellen eingelagert. Der Mehlkern selbst enthält nur wenig Fett. In der Beurteilung der Mehle spielt dieses auch keine Rolle. Das Fett des Getreidekorns besteht aus den Glyceriden der Öl- und Palmitinsäure. Das Fett des Keimlings ist mit dem der Aleuronschicht nicht identisch. Verseifungszahl, Jodzahl, Esterzahl liegen beim Keimlingsfett höher. Der Unterschied scheint nicht im Aufbau des Fettes (Fettsäuren), sondern in dem Gehalt an Begleitstoffen begründet zu sein. An fettähnlichen Substanzen wurden wie auch in anderen Pflanzenorganen Phytosterin und Lecithin zu etwa 0,5% festgestellt. Im Keimling wurden bis zu 1,5% gefunden.

Eiweißstoffe. Der Gehalt an Eiweiß im Korn ist erheblichen Schwankungen unterworfen. Beim Roggen liegt er zwischen 7 und 19%, mit einem Mittel von 10–11%, beim Weizen zwischen 7 und 24%, mit einem Mittel von 12–15%. In ihrer Art sind die Eiweißstoffe des Getreidekorns noch ganz unzulänglich erforscht. Die zurzeit bekannten Trennungen beschränken sich auf Löslichkeitsunterschiede. OSBORNE fand: 1. ein wasserlösliches Albumin (Leukosin) zu 0,4%; 2. ein kochsalzlösliches Globulin (Edestin) zu 0,7%; 3. eine Proteose in Mengen von etwa 1%; 4. das alkohollösliche Gliadin zu 5%; 5. ein unlösliches Casein, das Glutenin, zu etwa 5%. Auch bei diesen Eiweißstoffen bestehen beim Roggen und Weizen keine ausgesprochenen Unterschiede. Von besonderem Interesse sind die beiden zuletzt genannten, das Gliadin und das Glutenin, nicht nur weil sie die Hauptmasse der Eiweißsubstanz darstellen, sondern weil ihre hohe, aber begrenzte Quellfähigkeit für die Verwendbarkeit der Mehle von großer Bedeutung ist. Diese Eiweißstoffe sind es, die durch ihre Quellbarkeit die Plastizität der Mehlteige verursachen. Bemerkenswert ist das Verhalten dieser Stoffe beim Weizen. Teigt man ein Weizenmehl mit Wasser an, und knetet man diesen Teig unter fließendem Wasser aus, so verbleibt eine zähe, klebrige Masse, der sog. Kleber des Weizenmehls, der sich als fast reine Eiweißsubstanz, aus Gliadin und Glutenin bestehend, erweist. Von allen Getreidemehlen kommt diese Fähigkeit der Kleberbildung nur dem Weizenmehl zu, und in offenbarem Zusammenhang hiermit erreicht auch keines der verschiedenen Getreidemehle das Weizenmehl in der Fähigkeit, plastische, homogene Teige zu bilden. Auch dem Roggenmehl sind Gliadin und Glutenin eigen, aber dennoch – ohne daß ein faßbarer analytischer Unterschied in der Zusammensetzung dieser Eiweißstoffe bestände – fehlt ihm die Fähigkeit zur Kleberbildung. Es handelt sich hier offenbar um Polymerisationen oder Kondensationen, die die eigenartig begrenzte Quellbarkeit der genannten Eiweißstoffe beim Weizen verursachen. Klargestellt sind diese Verhältnisse noch nicht.

Die Praxis hat für die Beurteilung des Weizens aus dieser Kleberbildung manches Brauchbare abgeleitet. Der aus den Weizenmehlen ausgewaschene Kleber weist nämlich in seiner äußeren Beschaffenheit ganz augenfällige Unterschiede auf. Er kann mehr oder weniger zusammenhängend oder bröckelig und faserig sein, er kann fest, elastisch und widerstandsfähig oder weich, nachlassend und sehr dehnbar sein; auch die Farbe wechselt vom zarten Gelb zum dunklen Braun, vom Weißgrau zu schmutzig Grüngrau. Diese Verschiedenheiten bestehen von Weizenart zu Weizenart und von Mehl zu Mehl. Im allgemeinen gilt, daß der feste, widerstandsfähige und elastische Kleber von gutem Zusammenhang auf einen hohen technischen Wert des Mehles weist (Weiteres s. Backfähigkeit, S. 720). Methoden, diese Verschiedenheit des Klebers zahlenmäßig zu fassen und für die Bewertung der Mehle auszunutzen, sind bisher nicht gefunden worden. So ist der wechselnde Gehalt des Klebers an Gliadin und Glutenin ohne bestimmenden Einfluß, und auch die physikalischen Bestimmungen etwa der Dehnbarkeit oder Elastizität des Klebers, für die Apparaturen von BOLLAND, LIEBERMANN, HANKOZZY, NEUMANN-MOHS vorgeschlagen wurden, haben greifbare Resultate nicht gezeitigt. Ebenso hat die Viscosimetrie, die besonders von WO. OSTWALD und H. LÜERS herangezogen wurde, die Wertbestimmung des Klebers nicht erfüllen können.

Der Keimling des Getreidekorns, der fast zur Hälfte aus Eiweißsubstanz besteht, enthält auch Albumin (10%), Globulin (5%), Proteose (3%), dagegen kein Gliadin und Glutenin. Die Hauptmasse des Keimlingseiweißes besteht aus Nucleoproteiden, die von OSBORN gleichfalls näher untersucht sind. Zur chemischen Bestimmung der Eiweißstoffe im Getreidekorn dient die KJELDAHL-Methode mit dem üblichen Faktor 6,25. (In vielen Ländern [Nordamerika] wird – worauf bei Literaturangaben zu achten ist – der Stickstoffaktor 5,7 für Weizenprotein gebraucht.)

Besondere Erwähnung verlangen die als Enzyme bekannten, im Getreide sehr wahrscheinlich, jedenfalls sehr häufig, an Eiweißstoffe angelagerten Stoffe. Auch diese finden sich im reifen Getreidekorn, zum Teil freilich in so geringer Menge, daß ihr Studium nur an dem gekeimten Korn, in dem der Enzymgehalt angereichert ist, durchgeführt werden konnte. Von den Enzymen sind sowohl die diastatischen Kohlenhydratenzyme wie die proteolytischen Eiweißenzyme aufgefunden. Letztere treten im reifen Korn stark zurück.

Kohlenhydrate. Die Hauptmasse des Mehlkerns (Endosperms) besteht aus Stärke; und nur in diesem befindet sich die Stärke; weder im Keimling noch in der von den anderen Endospermzellen verschiedenen Aleuronschicht, noch in den verdickten und verholzten Schalenzellen. Die Stärke findet sich in organisierter Form, und die Struktur der Stärkekörner ist mikroskopisch beim Roggen und beim Weizen deutlich zu unterscheiden. Auch die Maße sind verschieden; das Stärkekorn im Roggen mißt 40–52 μ, im Weizen 28–40 μ. Diese charakteristischen Unterschiede der Stärkekörner in Maß und Form sind wichtig für die Erkennung der hellen Mehle, in denen die Elemente der Schalen nicht vorhanden sind. Auch die Stärke ist durch Quellfähigkeit ausgezeichnet; sie nimmt bei vollständiger Quellung etwa $^1/_3$ des Gewichts an Wasser auf und hat die Fähigkeit, beim Erhitzen mit Wasser zu verkleistern, ein Vorgang, der für die Ausbildung des Gebäcks wesentlich ist und weiter unten behandelt werden wird. Der Gehalt an Stärke im ganzen Korn beträgt etwa 60% beim Roggenkorn und 65% beim Weizenkorn. Im Endosperm ist die Stärke wesentlich (zu etwa 80%) angereichert. Über Methoden zur Bestimmung der Stärke s. d. Das polarimetrische Verfahren nach EWERS hat sich für die Getreidemehle als das zweckmäßigste erwiesen. Ihm entsprechen auch die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Zahlen. Die wichtigen neueren Erkenntnisse über den Chemismus der Stärke (KARRER, PRINGSHEIM u. v. a.) haben auch die Technologie der Getreideverarbeitung befruchtet. Man sieht heute klar, daß auch die Zustandsform der Stärke durch Verschiebungen ihrer Kolloidkomplexe verschieden sein kann und für das Verhalten der Mehle wichtig ist (nicht nur der Kleber). Leider ist es noch nicht gelungen, analytisch nutzbare Zusammenhänge aufzudecken: weder der Phosphatgehalt noch der Amylopektinanteil noch sonst ein greifbares Anzeichen haben sich mit dem Backwert der Mehle in Parallele stellen lassen. Neben der Stärke finden sich im Korn auch wasserlösliche Kohlenhydrate und diese nicht nur im Endosperm, also im Mehlkörper, sondern auch im Keim. Der Zucker ist sogar in beträchtlicher Menge im Keim enthalten; es finden sich etwa 20% einer Biose und Triose, wahrscheinlich Rohrzucker und Raffinose. Die Triose ist nach neuesten Befunden von TILLMANNS beim Roggen (und nur bei diesem) ein Trifructosan; ob daneben auch noch Raffinose vorhanden ist, ist fraglich. Der Befund hat mehr analytisches als physiologisches oder technisches Interesse. Im Mehlkörper ist bei Mehlen aus gut ausgereiftem Korn der tatsächliche Zuckergehalt verschwindend gering. Er beträgt nur Bruchteile von Prozenten an direkt reduzierenden Zuckern und etwa 1% an invertiert reduzierenden Zuckern. Die wässerigen Mehlauszüge weisen jedoch viel höhere Zuckermengen auf. Es läßt sich aber experimentell erweisen, daß dieser Zucker erst durch die Einwirkung des Wassers auf enzymatischem Wege entsteht. In gleicher Weise dürften auch die löslichen Kohlenhydrate anderer Kondensationsstufen, nämlich diejenigen von dem Charakter der Dextrine, entstehen. Der Gehalt des Getreidekorns an löslichen Kohlenhydraten ist geeignet, Anhaltspunkte für den physiologischen Zustand des Kornes zu geben.

So ist in der Pflanzenzüchtung besonders in jüngerer Zeit von STAFFELD der Zuckergehalt auch für die Sortencharakterisierung herangezogen. Den verschiedenen Reifezustand kann man in jedem Falle erkennen, und das ist für die Ermittlung der Backfähigkeit nicht unwichtig. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an

	Roggen	Weizen
Zucker (direkt reduzierend) (Glucose)	0,07–0,12%	0,2–0,6%
Zucker (nach der Inversion) (Rohrzucker)	5,4 –6,3%	2,4–2,9%.

Cellulose und Pentosane. Die Grundsubstanz der Kornschale bilden Kohlenhydrate höherer Kondensation, Methyl- und Methoxylverbindungen der Pentosane und Hexosane und diese selbst. Zur Bestimmung dieser Stoffe dient die auch bei anderem Pflanzenmaterial gebräuchliche Konventionsmethode der Rohfaserbestimmung nach dem STOHMANNschen Verfahren (Kochen mit Säure und Lauge), zweckmäßig in der MACHschen Abkürzung. Daß diese Rohfaserzahl den Gehalt an Schalenteilen nicht unmittelbar anzeigt, ist dem Chemiker geläufig. Die Einlagerungsstoffe aller Art werden eben durch das Kochverfahren beseitigt, so daß der tatsächliche Schalengehalt das 10–7fache des gefundenen Rohfaserwertes darstellt. Auch andere Methoden der „Zellmembran“bestimmung führen nicht zu absoluten Werten pflanzlicher Samenschalensubstanz. Dieser Hinweis ist nötig, weil man solchen Membranbestimmungen bei der Bewertung des Brotes unmittelbare Gültigkeit zugesprochen hat. Bei dem Mehlkern und dessen Mahlprodukten, also den hellen Mehlen, ist der Rohfasergehalt entsprechend den dünnwandigen Zellen nur gering (vgl. Tabelle).

Die Technik der Getreideverarbeitung.

Die Behandlung des lagernden Kornes. Die Aufbewahrung des Brotkorns von einem Erntejahr zum anderen ist eine selbstverständliche Notwendigkeit; denn in einem wirtschaftlich gesunden Lande muß der eigene Kornvorrat den Grundstock bilden, und Zufuhren von überseeischen Ländern mit anderen Erntezeiten können immer nur zur Ergänzung und zum Ausgleich dienen. Der Einspeicherung des Kornes ist nun ganz besondere Sorgfalt zuzuwenden. Sie erschöpft sich nicht wie bei anderem (totem) Gut in Spesen- und Zinsberechnungen, sondern erfordert

technische Erfahrungen für die Behandlung des Kornes und geeignete, dem Sonderzweck dienende Anlagen. Das Korn als lebender Organismus, als Träger der reaktionsbeschleunigenden Enzyme ist Veränderungen leicht zugänglich und in seiner, ein gutes Nährmaterial darstellenden Zusammensetzung von pflanzlichen und tierischen Feinden stark begehrt. Die tierischen Schädlinge fernzuhalten, ist verhältnismäßig leicht; Reinlichkeit der Lagerräume, gute Lüftung und stete Beaufsichtigung führen zum Ziel.

Der Kampf gegen die tierischen Schädlinge (s. auch Schädlingsbekämpfung) ist in Deutschland sogar großzügig organisiert (Dtsch. Gesellsch. f. Schädlingsbekämpfung, Frankfurt a. Main). Besonders erprobte, giftige, zweckmäßig gasförmige Stoffe (z. Z. vornehmlich Blausäure, in der als Cyclon bezeichneten Form) werden zur Durchgasung der Lager und Speicherräume benutzt. Die größten Mühlen und Speicherräume werden so vom Ungeziefer gereinigt. Auch das Heißluftverfahren – Erhitzen der ganzen Anlage über 55–60° – führt zum Ziel.

Die enzymatischen Vorgänge und pflanzenparasitären Einflüsse (Pilzwucherungen) auszuschalten, gelingt nur bei genügender Lagerfestigkeit, d. h. ausreichender Trockenheit des Kornes. Diese herbeizuführen, ist Hauptaufgabe des Lagerhausverwalters. Das schnittreife Korn hat einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 30%. Auf dem Felde trocknet es schnell aus, je nach den Witterungsverhältnissen auf 12–18% Wasser. In Deutschland hat das Getreide in besonders trockenen Jahren einen mittleren Wassergehalt von 12–14%, in normalen Erntejahren einen solchen von 15% in feuchteren Jahren ist der Feuchtigkeitsgrad mit 16–17% und bei besonders ungünstigen Ernteverhältnissen mit 18–20% ermittelt worden. Lagerfest ist das Getreide bei einem Wassergehalt von 15%; Getreide mit 16–17% erfordert schon größere Sorgfalt; feuchteres Getreide sollte zweckmäßig einer künstlichen Trocknung unterzogen werden.

Für die Einlagerung des Getreides im Kleinbetrieb, z. B. auch beim Landwirt; dienen die trockenen und luftigen Bodenräume der Wirtschaftsgebäude. Hier hält, sich das Korn meist auch sehr gut. Für größere Getreidemassen hat man entweder selbständige Kornhäuser oder mit den Mühlen verbundene Getreidespeicher geschaffen, deren Einrichtungen einander stets darin gleichen, daß Lüftungs- und Bewegungsvorrichtungen in ausreichendem Umfange vorhanden sind. Das Getreide lagert meist in freier Schüttung, und diese erfolgt entweder auf weiten Bodenräumen mit Holz-, Zement-, Steinzeug-, gedielten Böden oder in hohen, aus Holz, Eisen, Eisenbeton, Mauerwerk erbauten Behältern, sog. Silos. Die Bewegung des Kornes, die sich je nach den Witterungsverhältnissen und der Jahreszeit in kürzeren oder längeren Zeiträumen (s. u.) wiederholt, kann bei der Bodenlagerung Handarbeit (Schaufelung) sein. Bei den Silos geschieht sie mechanisch, indem das aus dem unteren Auslauf heraustretende Getreide mit Becherwerken wieder gehoben und in den Silo zurückgeleitet wird. Auch bei den Bodenräumen hat man in neuerer Zeit mechanische Bewegungsvorrichtungen. In der Diele des Schüttbodens befinden sich Löcher, durch die das Getreide von Stockwerk zu Stockwerk herabrieselt (Rieselböden), um von dem untersten Boden wieder emporgeführt zu werden (vgl. auch Bd. V, 184). In den Silos lagert das Getreide naturgemäß sehr hoch geschichtet. Es muß daher sehr trocken sein, da sonst eine Selbsterwärmung (durch Atmung und Gärung) unvermeidlich ist. Feuchteres Getreide, mit 16–17% Wassergehalt, muß alle 5–6 Tage umgearbeitet werden; Korn von normalem Feuchtigkeitsgrad (14–15%) wird bei feuchter Witterung alle 8–14 Tage, sonst noch seltener bewegt. Eine Reinigung des einzulagernden Getreides ist unerläßlich; denn die Verunreinigungen beeinträchtigen die Lagerfestigkeit des Kornes (s. weiter unten, Lagerhausaspirateur). Dagegen kann entstaubtes und trockenes Spelzenzeug, Hecksel u. a. bei feuchtem Korn zum Auftrocknen zu Hilfe genommen werden.

Gelingt es nicht, durch Rieseln und Lüften das Getreide möglichst schnell auf den normalen Wassergehalt (15%) einzustellen, so empfiehlt sich die künstliche Trocknung, für die eine ganze Reihe verschiedener Einrichtungen besteht: Trommel-

und Muldentrockner, Darren, Schacht- und Jalousietrockner. Man kann keinem besonderen Vorzug geben; sie leisten alle Gutes. Bedingung ist, daß das Trockengut sich nicht über 45–50° erwärmt; denn es kann als feststehend gelten, daß das bei höheren Temperaturen getrocknete Getreide durch Gerinnung des Klebereiweißes erheblich verschlechtert ist.

Die Getreidereinigung. Das Handelsgetreide ist stets mehr oder weniger stark mit Fremdkörpern aller Art verunreinigt. Von der Ernte rühren her: fremde Sämereien, Unkrautsamen, Auswuchs, Sand, Steine; beim Drusch gelangen hinein: Strohhalme, Spreu, und auf dem Wege zur Mühle können hinzukommen: Sackfasern, Sackbänder, Staub; im Lager: tierische Schädlinge, Kot von Mäusen und Ratten. Das inländische Getreide zeichnet sich meist durch große Sauberkeit und geringen Besatz aus. Auch die kleinsten Landwirtschaftsbetriebe haben bereits maschinelle Einrichtungen zur Reinigung des Getreides, und unsere Getreidelager sind mustergültige Einrichtungen. Der im Getreidehandel zulässige Besatz von 2% wird nur selten erreicht. Bei dem aus dem Ausland eingeführten Getreide sind Verunreinigungen auch höheren Prozentsatzes wohl anzutreffen. In jedem Falle ist eine Reinigung des Getreides vor seiner Verarbeitung unbedingt notwendig, nicht nur aus hygienischen, sondern auch aus technischen Gründen, und tatsächlich hat die Technik der Getreideverarbeitung gerade auf diesem Gebiete eine sehr weitgehende Ausgestaltung erfahren.

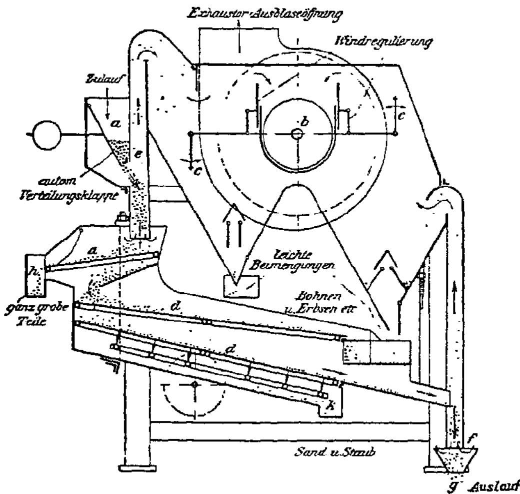


Abb. 340. Aspirateur (Lüfter, Stauber).
a Zulauf; *b* Exhaustor mit Regulierung *c*; *d* Siebwerk; *e* Zulaufluftung; *f* Auslauflüftung; *g* Auslauf; *h* Abscheidung gröberer Teile; *k* Abscheidung feinerer Teile (Sand, Staub).

Mit der nachfolgenden Beschreibung der wichtigsten dieser Einrichtungen ist zugleich der Gang der Getreidereinigung dargestellt; denn die Maschinen sind in der Folge ihrer Bestimmung aufgeführt.

Zunächst sind die gröbsten Verunreinigungen zu beseitigen. Das geschieht mittels des Staubers, Tarars oder Aspirateurs (Abb. 340). In kastenartiger Umkleidung befinden sich Rüttelsiebe aus Eisenblech von verschiedener Lochung; einer gröberen, durch die das Getreide und kleinere Besatzkörper hindurchgehen; einer feineren, von der die Getreidekörner zurückgehalten werden. Die ganze Maschine steht unter der Wirkung eines regulierbaren Luftstroms, der leichtere Körper, wie taube Körner, Staub, Pilzsporen u. dgl., fortführt. Diese erste gröbste Reinigung geschieht meist schon in dem Getreidespeicher. In der Mühle durchläuft das Getreide einen zweiten, grundsätzlich gleich angeordneten, aber schärfer eingestellten Stauber, der die Arbeit jenes Lagerhausaspirateurs ergänzt und vervollkommnet. Das Korn geht dann über einen Magnet, der alle Eisenteile zurückhält. Die Magnetarbeit ist sehr wichtig; denn bei der Vermahlung des Getreides können Eisenteile (Nägel, Schrauben u. dgl.) die Mahlwalzen stark beschädigen und auch durch Funkenbildung Ursache von Mühlenbränden sein.

Dem Magnet nachgeschaltet ist der Gesämeausleser oder Trieur, eine rotierende Trommel, deren innere Wandung mit besonderen Vertiefungen versehen ist. Diese sind so eingestellt, daß von den hochgeführten Sämereien die Getreidekörner entweder früher oder später herausfallen als Samen anderer Gestalt und Größe. An der feststehenden Achse der Zylindertrommel ist eine Abstreifvorrichtung zur Trennung der verschiedenen Körner angebracht, wie das aus der Abb. 341 zu ersehen ist.

Diese Maschinen dienen der eigentlichen Vorreinigung des Kornes, d. h. der Entfernung fremder Bestandteile organischer und anorganischer Herkunft. Damit ist das Korn aber noch nicht verarbeitungsbereit. In der Bauchfurche befindet sich immer noch Staub und Schmutz, der Haarschopf (Bart) speichert gleichfalls Staub; auch haften an ihm die Sporen etwaiger Pilze, von denen das Getreidekorn häufig befallen ist; endlich wird die äußerste, sehr spröde, holzige, meist verunreinigte Fruchtschalenwandung zweckmäßig gleichfalls entfernt. Das kann auf trockenem Wege geschehen; es kann die Trockenreinigung auch durch die Getreidewäsche unterstützt und ergänzt werden, die dann voraus geht. Diese das Korn selbst angreifende Reinigung geschieht in der Spitz- und Schälmaschine (Abb. 342). Ein verstellbares Schlägerwerk schleudert das gleichmäßig zugeführte Getreide gegen einen feststehenden, mit sehr hartem Schmirgel ausgekleideten Zylinder. Die dadurch abgelösten Schalenfetzen, noch anhaftender Staub, Haare, Pilzsporen werden durch einen entsprechend eingestellten Luftstrom, den der oberhalb des Zylinders eingebaute Ventilator erzeugt, abgesaugt. Zu letzter Bearbeitung passiert das Korn dann die Bürstmaschine, wo es zwischen einem Wurzelbürstenpaar hindurchgeleitet wird und die letzte Politur erhält. Auch die Bürstmaschine ist ventiliert.

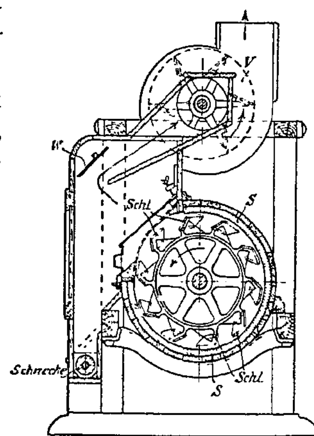


Abb. 342. Spitz- und Schälmaschine. *S* Schmirgelwand; *Schl* Schläger; *W* Windregulierklappen; *V* Ventilator.

Zum Waschen des Getreides, das bisweilen in ganz primitiver Weise in einfachen Bottichen geschieht, gibt es auch sinnreich konstruierte Einrichtungen, die in größeren Mühlen wohl durchweg anzutreffen sind. In einem Wasch- und Scheidegefäß wirkt ein dem zulaufenden Getreide entgegenkommender Wasserstrom in dem Sinne trennend, daß er das gereinigte Getreide bis zu einer Querwehre hochund über diese fortführt. Schwere Beimengungen (Sand, kleine Steine) sinken unter und werden in einem Trichter gesammelt. Das feuchte Getreide gelangt in Zentrifugen, denen die weitere Reinigungsarbeit und die Vortrocknung des Kornes zufällt. Das in der Zentrifuge um die vertikale Achse in Bewegung gesetzte Flügelwerk schleudert das Getreide gegen einen gelochten Blechmantel, wodurch das lose haftende Wasser und alle Unreinigkeiten sowie Anteile der Fruchtschale fortgeführt werden. Zu endgültiger Trocknung kann das Korn durch beliebige Trockenanlagen geschickt werden; meist sind die bekannten Trockenkolonnen mit Luftgegenstrom im Gebrauch.

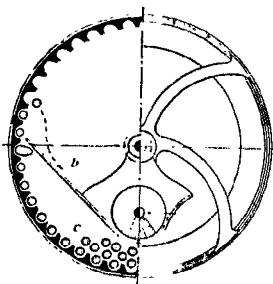


Abb. 341. Querschnitt durch den Trieur. *b* Abstreifvorrichtung; *c* Vertiefungen der Zylinderwandung.

Die Getreidewäsche erfüllt neben dem Reinigungsprozeß auch andere Aufgaben. Durch die Feuchtbehandlung bleibt das Korn nicht unbeeinflußt, und der Praktiker hat es in der Hand, durch sachgemäße Leitung der Feuchtbehandlung und der Trocknungsdauer den physiologischen Zustand des Kornes zu regeln (s. u., Backfähigkeit der Mehle, S. 721).

Die Vermahlung des Brotgetreides.

Die einfache Zerkleinerung des Kornes führt zu dem Getreideschrot, einem schon äußerlich unansehnlichen, unhomogenen Mahlprodukt, in dem die zerrissenen und zersplitterten Bestandteile der Schale die weiße, pulverförmig zerkleinerte Mehlkernsubstanz durchsetzen. Eine gleichmäßige Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gelingt nur bei einem unrationell großen Kraftaufwand; auch dann sind die Schalenpartikel als „Stippen" erkennbar. Bei der Herstellung eines gleichartigen, hellen Mehles muß mit der Zerkleinerung des Kornes auch eine Trennung der einzelnen

Kornelemente parallel gehen. Das ist das Wesen der neuzeitlichen Müllerei, deren hochwertige Mehle frei von Schalenteilen sein und den höchsten Grad von Reinheit aufweisen können. Die Zerkleinerung des Kornes geschah früher ausschließlich durch Steine, die man entweder in ihrem natürlichen Vorkommen verwendete und bloß entsprechend vorrichtete oder die man aus kleinem, harten Gestein zusammensetzte, wofür besonders ein französischer Quarz in Frage kam. Heute ist der Stein weitgehend durch Metall, durch Hartgußwalzen, ersetzt, deren Leistungsfähigkeit bedeutend größer ist. Solche Hartgußwalzen werden paarweise über, neben- oder schräg (diagonal) zueinander in ein feststehendes Gehäuse eingebaut (Walzenstuhl, Abb. 343). Von den Walzen ist eine verstellbar; sie können also näher aneinander oder weiter auseinander eingestellt werden. Durch Antrieb werden die Walzen so in Bewegung gesetzt, daß sie in gleicher Richtung — die eine im Sinne des Uhrzeigers, die andere entgegengesetzt — aneinander vorbeilaufen. Die Umlaufgeschwindigkeit der einen Walze — meist der feststehenden — ist größer, sie hat eine „Voreilung"; je größer diese ist, desto schärfer wird das Korn angegriffen. Die Oberfläche der Walzen kann glatt oder mit beliebig starken Einschnitten „Riffeln" versehen sein, je nach der Aufgabe der Walze (Abb. 344). Ein durch Glattwalzen gleitendes Korn würde durch diese zermalmt, breitgequetscht werden. Das ist aber nicht die Aufgabe der Müllerei. Das Korn soll zunächst in körnige, grießige Zwischenprodukte zerschnitten werden, von denen sich Anteile der Schale (und des Keimlings) besser aussondern lassen. Die Walzen werden daher zunächst mit grober Riffelung angewendet und nicht zu eng aneinandergestellt. Erst im weiteren Verlauf der Vermahlung werden sie enger aneinandergerückt und feiner in der Riffelung gehalten. Der Vermahlungsprozeß des Brotgetreides stellt einen sehr verwickelten Betrieb mit zahllosen Zwischen- und Endprodukten dar. Nach erstmaligem Angriff des Kornes (Schroten) entsteht ein sog. Getreideschrot, der durch Siebvorrichtungen in grobkörnige Produkte (Grieße), in feinkörnige (Dunste), in Mehl (Schrotmehl) und einen Rückstand (Überschlag) geteilt wird. Die Grieße werden einem Reinigungsprozeß unterzogen, bei dem durch Zusammenwirken von Sieben und einem Luftstrom die noch anhaftenden Schalenteile entfernt werden. Erst die gereinigten Grieße werden zu Mehl, das dann Mehl erster Qualität ist, auf Glattwalzen vermahlen, „aufgelöst" (s. unten). Das Schrotmehl, das ein Mehl geringerer Qualität darstellt, wird fortgeleitet und zu späterer Mischung mit anderen geringeren Mehlen zurückgehalten. Der Rückstand („Überschlag") wird wiederum zwischen Riffelwalzen vermahlen und dann wiederum durch Siebe in Grieß, Mehl und Rückstand getrennt, wie das aus nachfolgendem Schema ersichtlich ist. Solche Schrotungen wiederholen sich 6-, 7- und 8mal, und man erkennt, daß zahllose Zwischenprodukte verschiedener Wertigkeit entstehen können und entstehen. Nicht nur in der Zahl der Schrotungen, sondern auch in der Anordnung der Siebvorrichtungen lassen sich Mahlprozeß und erzielte Erzeugnisse veränderlich gestalten, und in der Ausnutzung dieser Veränderlichkeit zeigt sich die Geschicklichkeit und das Sachverständnis des Müllers. Auch die Zusammenstellung der Endmehle, also der Handelsmehle, kann sehr verschieden gehandhabt werden, je nachdem man Grießmehle, Dunste und Schrotmehle miteinander mischt.

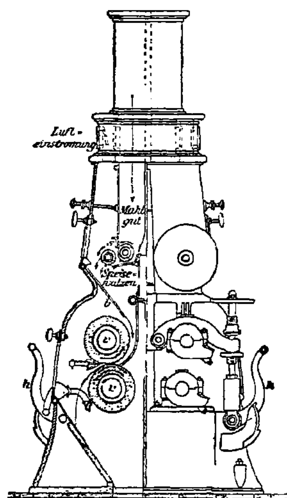


Abb. 343. Walzenstuhl. Links Querschnitt; rechts Seitenansicht; *b* Gleitblech; *h* Hebel für bewegliche Walze; *s* Speisewalze; *v* Vermahlungswalze.

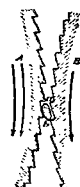
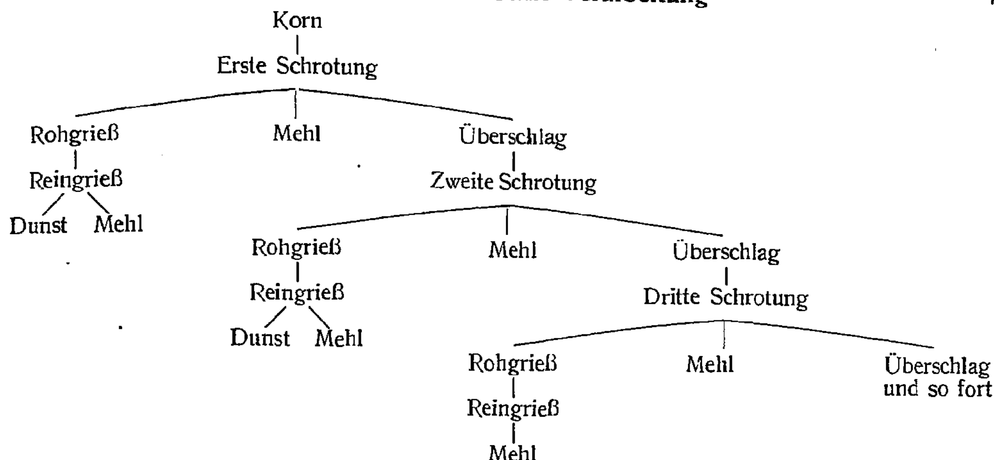


Abb. 344. Wirkungsweise der Riffelwalze.



Die Vorrichtungen, die in der Mühle zum Sieben oder Sichten gebraucht werden, haben gleichfalls im Laufe der Entwicklung der Mühlenindustrie eine weitgehende Vervollkommnung erfahren. Das alte Beutelwerk des Kleinmüllers ist längst verschwunden. Als Material für die Siebung dient jetzt ganz allgemein Seidengaze von verschiedener Maschenweite, also von verschiedener Lochgröße. Für die gröberen Anteile kommt auch feine Drahtgaze in Betracht. Mit diesen Gazen werden die Siebrahmen bespannt, die Wahl der „Bespannung" ist eine wichtige Aufgabe des Müllers. Wenn man erwägt, daß etwa 85 verschiedene Gazenummern bestehen, so wird man erkennen, wie verschieden sich der Mahlprozeß gestalten kann.

Die gebräuchlichsten Gazearten sind folgende: für gröbere Grieße 14 Fäden auf 1 *cm*, entsprechend einer Teilung von 0,71 *mm*, Zahl der Öffnungen 190 in 1 cm^2, für feinere Grieße $25\frac{1}{2}$ Fäden auf 1 *cm*, gleich 0,39 *mm* Teilung, mit 640 Öffnungen in 1 cm^2, für Mehle 46 Fäden auf 1 *cm*, gleich 0,22 *mm* Teilung, mit 2079 Öffnungen in 1 cm^2.

Was den Mechanismus der Siebung anbetrifft, so hat man im wesentlichen 2 Arbeitsweisen zu unterscheiden, die Schleudersichtung und die Schüttelsichtung. Als charakteristischer Vertreter der Schleudersichter ist die Zentrifugalsichtmaschine (s. Bd. **IV**, 470, Abb. 279) zu nennen.

Sie besteht aus einem Rundzylinder, dessen Flächenfelder mit Gaze bespannt sind und der sich um eine horizontale Achse mit etwa 30 Umdrehungen in der Minute dreht. Um dieselbe Achse läuft aber auch ein bedeutend schneller rotierendes, etwa 200 Umdrehungen in der Minute machendes Flügelwerk, welches das Sichtgut gegen die Zylinderwandung, also gegen die Siebfläche schleudert. Die Wirkung dieser Zentrifugalsichtmaschine wie aller Schleudersichter ist daher sehr energisch.

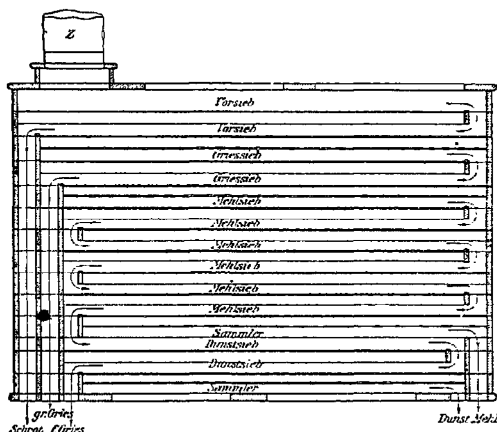


Abb. 345. Arbeitsweise des Plansichters.

Weit vorsichtiger arbeitet der Plansichter als Schüttelsichter, eine Vorrichtung, die die Bewegung eines Handsiebs nachahmt (s. Bd. **IV**, 470, Abb. 280). Der Plansichter besteht aus einer Anzahl von Siebsätzen verschiedener Bespannung, deren Arbeitsweise aus der Abb. 345 ersichtlich ist. Bei hoher Leistungsfähigkeit liefert der Plansichter eben wegen der vorsichtigeren Arbeitsweise viel reinere Sichtprodukte. In großen Mühlen hat er die Schleudersichter fast vollkommen verdrängt, und diese benutzt man dort nur zur Aufarbeitung der Endprodukte.

Von den zahllosen anderen Maschinen, die in einer neuzeitlichen Mühle im Gebrauch sind, verdient besondere Erwähnung als grundsätzlich wichtige Einrichtung noch die Grießputzmaschine, bei der, wie oben erwähnt, Sieb- und

Saugwirkung zusammenarbeiten, um die spezifisch schweren Grieße (Stärke, Klebereiweiß) von den leichteren Schalenteilen (Cellulosen) zu befreien. Im Prinzip stellt eine Grießputzmaschine in luftdicht abgeschlossenen Kästen befindliche Rüttelsiebe dar, durch die von unten her ein Luftstrom gesaugt wird. Die richtige Einstellung dieses Luftstroms ist natürlich außerordentlich wichtig.

Die weitere Verarbeitung der geputzten Grieße auf Mehl, die „Auflösung" der Grieße, geschieht auf Glattwalzen, also auf Walzen ohne Riffelung. Auch können hierfür Porzellanwalzen mit besserem — strittige Frage — Erfolg verwendet werden. Hierbei werden die reinen Mehlkörperteilchen zu feinem Mehl zermalmt. Dabei entstehen freilich durch die Pressung der Walzen Mehlblättchen, die sich der späteren Sichtung entziehen würden. Um diese Mehlblättchen aufzulockern, ohne etwa noch vorhandene Kleieteilchen zu zerreiben, bedient man sich der sog. Detacheure oder Auflösemaschinen, die mit schlagender oder reibender Wirkung diese Arbeit besorgen.

Es ist endlich noch zu erwähnen, daß die schon wiederholt genannte Lüftung der Müllereimaschinen sich auf alle Maschinen erstreckt. Nur wenn diese Lüftung vollkommen ist, wird jede Staubbildung verhindert, wie das in den gut eingerichteten Mühlen auch der Fall ist. Die Lüftung geschieht mit Druckluft oder Saugluft, die von einer Stelle aus durch große Exhaustoren erzeugt wird. Der Luftstrom passiert, ehe er die Mühle verläßt, Filter, in denen alle Mehlbestandteile zurückgehalten werden.

Mehlsorten. Die Mannigfaltigkeit der Mehlsorten ergibt sich aus der obigen Darstellung des Mahlprozesses von selbst. Besonders beim Weizen, bei dem die Grieße als Vermahlungszwischenprodukte eine besondere Bedeutung haben (Grießmüllerei, Hochmüllerei), ist die Veränderlichkeit des Mehles durch die verschiedenartige Mischung von Grieß und Schrotmehl gegeben. Beim Roggen, bei dem die Grießzwischenschaltung entweder gar nicht oder nur in beschränktem Umfange betrieben wird (Flachmüllerei, Halbhochmüllerei, Schrotmüllerei), ist die Zusammenstellung der Mehle einfacher. Wenn nun auch jede Mühle ihre besonderen Mehlmarken hat und von Gegend zu Gegend, auch innerhalb eines Landes, die Mehlsorten je nach den Ansprüchen der Bevölkerung außerordentlich schwanken, so lassen sich für die Handelsmehle doch bestimmte Typen erkennen und in folgenden Sorten zusammenfassen:

Roggen. 1. Feinmehl, im Handel als 0-Mehl bezeichnet, ist ein 30%iges Auszugmehl, d. h. bei dem Vermahlungsprozeß werden 30% der besten und reinsten Mahlprodukte, meist das erste und zweite Schrotmehl oder das erste und ein Teil des zweiten Schrotmehls, zu einem Mehl zusammengefaßt. Es enthält fast nur Bestandteile des Mehlkörpers und ist praktisch frei von Schalenteilen. Seine chemische Zusammensetzung ist aus der Tabelle 1 ersichtlich. Charakteristisch für das Mehl ist sein niedriger Aschengehalt, der zwischen 0,45 und 0,50 schwanken dürfte. Der Stärkegehalt ist sehr hoch, der Eiweißgehalt niedrig, weil von dem eiweißreichen Keim und der eiweißreichen Wabenschicht Bestandteile kaum in das Mehl gelangen.

2. Zweites Mehl, früher börsenmäßig als I-Mehl bezeichnet, ein von 30—60% gezogenes Mehl, d. h. es werden die nach Abzug der ersten 30% besten Mehles verbleibenden Vermahlungsanteile bis 60% des Kornes, also meist ein Teil des zweiten und das dritte, vierte, fünfte Schrotmehl, miteinander gemischt, ein Mehl mit wesentlich höherem Aschengehalt, der bei 1,0% liegen dürfte. Der Eiweißgehalt ist erheblich angereichert, der Stärkegehalt demgemäß herabgemindert. Wesentliche Anteile der Schale gelangen auch in dieses Mehl noch nicht, daher auch der noch geringfügige Rohfasergehalt.

Diese beiden Mehle wurden früher gesondert gehandelt. Da das Roggenfeinmehl aber nur Sonderzwecken dient (für Honig, Lebkuchen- und Keksfabrikation) und als Brotmehl nur in einzelnen Industriebezirken Verwendung findet — dann auch meist auf 45—50% gezogen —, so kommt jetzt das ganze Mehl 0—60 unter der Bezeichnung 0/I-Mehl in den Handel. Auch dies ist meist nicht nur bis 60, sondern, soweit der Roggen weißes Mehl hergibt, bis 65, 66 und 70 gezogen. Das Mehl ist meist durch einen Aschengehalt von 0,85—1,00% charakterisiert; die weitere Zusammensetzung ergibt sich aus der Tabelle 1 durch entsprechende Umrechnung.

3. Graubrotmehl (Kommißmehl). Die Heeresverwaltung nutzte früher den Roggen bis auf 82% aus. Ein solches Mehl ist nicht mehr frei von Schalenteilen, enthält aber immerhin nur so viel Schalenteile, daß ein gutes und nahrhaftes Brotmehl entsteht. Dieses 82%ige Mehl, das also sämtliche Mehlanteile des Kornes von 0—82% enthält, ist erheblich eiweißreicher als die Feinmehle, und entsprechend stärkeärmer. Der Aschengehalt schwankt zwischen 1,3 und 1,5%. Das Mehl wird zur Herstellung eines Graubrotes (Kommißbrot), auch sonst, in den deutschen Bäckereien verwendet, aber meist nur bis zu 80% ausgemahlen.

4. Roggenschrot. Zur Herstellung von Grobbroten, die unter dem Namen Pumpernickel, Knäckebrot, Schrotbrot mehr oder weniger spezialisiert in den Handel kommen, wird der Roggen durchgemahlen, ohne daß eine Trennung in Mehl und Kleie stattfindet. Die Bedingung für diese Schrotherstellung ist natürlich eine vollkommene Reinigung des Kornes, die genau wie bei der Herstellung der Mehle verlaufen, vielleicht auch noch weiter gehen muß.

5. Kleie. Der Rückstand der Vermahlung führt die Bezeichnung Kleie, ein durch den Aschengehalt von 4,2–4,5% charakterisierter Abfall mit hohem Eiweiß- und geringem Stärkegehalt. Er dient als Viehfutter; je weniger Mehl aus dem Getreide gewonnen ist, desto wertvoller ist die Kleie für die Fütterung. In neuerer Zeit ist sie aber auch zur menschlichen Ernährung verwendet (Vollkornbrot). Die zur Herstellung von Kleiebroten (Vollkornbroten) verwendete Kleie wird – meist in Spezialverfahren – besonders hergerichtet, zum wenigsten so fein wie möglich gemahlen.

Weizen. 1. Auszugmehl. Auch beim Weizen bezeichnet man die feinsten und besten Mahlprodukte bis zu 30% Ausbeute als Auszugmehl. Sie entstammen ausschließlich der Grießvermahlung, sind fast frei von Schalenteilen und durch sehr geringen Aschengehalt, der um 0,45% schwankt, ausgezeichnet. Sie dienen zu Luxusbackwaren bester Qualität, haben einen geringen Eiweiß-, aber höheren Stärkegehalt. Sie haben im Handel eine viel größere Bedeutung als die Auszugmehle beim Roggen.

2. Helles Semmelmehl, im Handel gewöhnlich als 000-Mehl bezeichnet, etwa 65%ige Ausmahlung mit ∾0,67% Asche i. d. Tr. S. Die immer zunehmende Bevorzugung der hellen, weißen Mehle (auch bei Semmelgebäck) hat dazu geführt, daß jetzt vielfach ein helles Vordermehl bis 45 oder 50% als Auszugmehl neben einem stark zurückgedrängten dunkleren Semmelmehl hergestellt wird.

3. Dunkles Semmelmehl, meist als 00-Mehl bezeichnet, etwa 75%ige Ausmahlung mit ∾0,80% Asche i. d. Tr. S. Die Zusammensetzung der Mehle kann durch entsprechende Umrechnung aus Tabelle 2 leicht ermittelt werden.

4. Ein dem Roggenkommißmehl gleiches Mehl des Weizens ist im Handel nicht gebräuchlich. Die Weizennachmehle zwischen 75 und 85% werden gewöhnlich als solche in den Handel gebracht und dienen entweder als Zumischmaterial für Roggenbrot oder als Material für Fütterungsgebäcke (Pferdebrot, Hundekuchen, Geflügelfutter u. dgl.). Da die Nachfrage nach diesen Mehlen für Futterbrot sehr groß ist, nimmt ihre Verwendung als Zumischmaterial für Roggenbrot erfreulicherweise immer mehr ab; denn diese Nachmehle sind keine geeigneten Brotmehle. Dem Roggenbrot wird dann gewöhnlich das unter 3 genannte Semmelmehl zugemischt.

5. Ein Weizenschrot wird wie der Roggenschrot hergestellt und zu Grobbrot verwendet. Unter dem Namen Grahambrot ist ein Gebäck aus Weizenschrot in weiten Kreisen bekannt.

Die **Prüfung** und Bewertung der Mehle ergibt sich zum Teil aus dem Gesagten. Für ihre Charakterisierung ist der Mineralstoffgehalt sehr wichtig, weil dieser im Korn keinen großen Schwankungen unterworfen ist, im Mehl aber ganz stetig mit steigendem Ausmahlungsgrade zunimmt. Der Proteingehalt wird meist nur durch die Kleberbestimmung (s. o.) ermittelt. Der Fettgehalt spielt keine wesentliche Rolle. Von äußeren Merkmalen kommen in Betracht der Farbton des Mehles, der in der Weise ermittelt wird, daß glattgestrichene Mehlflächen im trockenen und dann im angefeuchteten Zustande mit Mehlen bekannter Ausmahlung, sog. Typen, verglichen werden. Handelstypen, welche allgemeine Anerkennung haben, gibt es weder für das ganze Land, noch für einzelne Gegenden. Nur für die Ausfuhr, bei der eine Vergütung des Zolles stattfindet, werden von der VERSUCHSANSTALT FÜR GETREIDEVERARBEITUNG, Berlin N. 65, besondere Mehltypen hergestellt, die auch zugleich für Handelszwecke Bedeutung haben. Über die Herstellung und die Art solcher Mehltypen hat J. BUCHWALD wiederholt publiziert (Zeitschr. f. d. g. Getreidew. 1911–1916). Zur Methodik der Farbprobe hat A. FORNET einen kleinen Apparat empfohlen, der weniger Geübten gute Dienste leistet, indem die Aneinanderreihung kleiner glatter Mehlflächen durch Kästchen und Fächer erleichtert wird.

Zum Farbton des Mehles gehört auch ein gewisser lebhafter Glanz, der besonders dem Weizenmehl eigen ist. Das Mehl darf nie rein weißes, kreidiges Aussehen haben; gutes Weizenmehl soll vielmehr einen gelblichen, gutes Roggenmehl einen bläulichen Unterton aufweisen. Auf die Art, wie ein Mehl sich anfühlt, auf den „Griff" des Mehles, legt der Fachmann großen Wert. Bei leichtem Zusammendrücken darf ein gutes Mehl weder schliffig, feucht und weich, noch staubig sein, sondern muß sich trotz ausreichenden Zusammenhangs etwas körnig, eben „griffig" erweisen. Der Geruch und der Geschmack des Mehles muß angenehm sein, im besonderen darf es nicht dumpf oder muffig schmecken und riechen. Von besonderer Wichtigkeit für die Identifizierung des Mehles und die Prüfung auf Reinheit ist die botanische Analyse, die sich in der Methodik nicht von sonstigen botanischen histologischen Untersuchungen unterscheidet.

Die Hauptverwendung finden die Brotgetreidemehle für die Herstellung von Brot. Aber zur Bereitung aller Arten von Speisen werden sie auch als solche in dem Haushalt verbraucht (Küchenmehle). Außer dem Mehl selbst kommen als Müllereiprodukte auch die Grieße in den Handel, die zur Bereitung von Puddings und als Suppeneinlage (Teigwaren, Nudeln) zunehmende Verbreitung finden. Als Grieße können alle gereinigten Zwischenprodukte der Müllerei verkauft werden. Die Beschaffenheit der Grieße hängt jedoch sehr weitgehend von der Art der verwendeten Weizen ab. Weizen, welche wenig Kleber oder Kleber von weicher, dehnbarer Beschaffenheit haben, eignen sich zur Grießbereitung nicht oder wenig, weil die Erzeugnisse aus solchen Weizen sehr wenig Widerstand beim Kochen zeigen; sie zerfallen und geben Suppen von schleimiger, unansehnlicher Beschaffenheit. Man sucht die Weizen

für die Grießherstellung daher besonders aus, harte Weizen, die kleberharte Sorten des gewöhnlichen Weizens, Triticum vulgare, darstellen, oder man verwendet sog. „Hartweizen“, die besonderen Weizenarten, Triticum durum und Triticum turgidum, angehören. Zwar nicht grundsätzlich, aber in der Anordnung und Betriebsweise ergeben sich bei der Verarbeitung solcher Hartweizen Eigenheiten, die zu einer Spezialisierung der „Grießfabrikation“ in den „Grießmühlen“ geführt haben.

Mehle anderer Getreidearten, Graupen, Grütze, Flocken.

Außer dem eigentlichen Brotgetreide, dem Roggen und Weizen, können und werden auch die anderen Getreidearten auf Mehl verarbeitet. Diese Mehle haben für die Brotversorgung aber eine nachgeordnete Bedeutung.

Der Spelz (Spelzweizen) liefert ein Mehl, das demjenigen des Nacktweizens in Beschaffenheit und Zusammensetzung durchaus gleicht. Der Kleber des Spelzweizenmehls ist fest und kurz; seine Teige weisen nicht die Plastizität der Weizenmehlteige auf. Als Zumischmehl ist das Spelzweizenmehl aber sehr gut brauchbar. Das Brot hat einen etwas strengen Geschmack.

Beim Spelzweizen bleibt das Korn nicht nur mit den Spelzen verwachsen, sondern es werden beim Drusch auch die Ährchen von den Spindeln abgeschlagen und müssen abgesondert werden. Die Verarbeitung des Spelzes macht daher eine Vorschälung nötig, das „Gerben“ des Spelzes. Der Rohspelz (Vesen) passiert Schälgänge, in denen die spröden Spelzen losgelöst und darauf durch starke Aspiration über Rüttelsieben getrennt werden. Die entspelzten Vesen heißen „Kerne“. Sie werden im üblichen Mahlverfahren vermüllert. Im Zustande der Grünreife (ähnlich wie bei jungen Erbsen) getrocknet, gedarrt, entspelzt und geschrotet, liefert der Spelz die als Grünkern bezeichnete, sehr beliebte Suppeneinlage.

Gersten- und Hafermehl wird nur selten als Haupterzeugnis gewonnen; meist bildet es das Nebenprodukt der Graupen- und Grützefabrikation (s. u.). Als Brotmehl eignen sich diese Mehle weniger. Ihre Teige haben mangels genügenden Zusammenhangs nur ein geringes Lockerungsvermögen. Unter normalen Verhältnissen ist der Zusatz, besonders des Gerstenmehls zu Roggenbrot, in kleinen Anteilen (5—6%) in manchen Gegenden üblich, vornehmlich dort, wo der Landroggen recht zähe Mehle gibt. Als Brotmehlersatz kann, wenn es die Wirtschaftslage gebietet, Gersten- und Hafermehl bis 25% ohne besondere Schwierigkeit mitverarbeitet werden. Das Brot trocknet aber leicht auf, hat auch einen strengen Geschmack.

Maismehl. In Deutschland ist die Maisvermahlung auf einige wenige Betriebe beschränkt. In Amerika nimmt sie entsprechend dem umfangreichen Anbau dieser Frucht ein großes Kontingent ein. Als Brotmehl wird aber auch hier das Maismehl stetig zurückgedrängt. Es kann mit dem Weizenmehl als Brotmaterial auch nicht in Wettbewerb treten. Allein verbacken, gibt es schwere, wenig gelockerte Gebäcke; in Mischung mit Weizenmehl läßt es sich zu verhältnismäßig hohen Prozentsätzen (30—50%) ganz gut verarbeiten. Das Maismehl ist meist ein Nebenprodukt der Grießbereitung. Der Mais muß zunächst entkeimt werden, weil der sehr große und ölreiche Keim die Vermahlung erschweren und die Erzeugnisse unbrauchbar machen würde. Der sehr harte Mais wird gedämpft, durch horizontal gelagerte, konische, mit Mantel umgebene Buckelwalzen (Reißer) geschickt, die die Schalen, Keime und einen Teil des Mehlkörpers fortnehmen. Der hornartige Mehlkörper wird nach dem System der Grießfabrikation weiter verarbeitet, wobei Grieße und Mehle, je nach dem Gang der Müllerei in verschiedenen Anteilen, gewonnen werden. Das Mehl dient als Backmehl, die Grieße — nach verschiedenen Größen sortiert — als Kochgrieße. Früher wurden sie wohl zum großen Teil den Brauereien zugeführt. Durch Dämpfen und Auswalzen unter starkem Druck stellt man aus den gröbsten Grießen auch hornartige Flocken (Ceralin) als Suppeneinlage her, wie überhaupt die Maisverarbeitung eine große Vielseitigkeit aufweist. Umfangreicher als die rein müllerische Aufarbeitung und Verwertung ist die chemische Weiterverarbeitung der Maisgrieße auf Stärke, Stärkezucker, Stärkesirup (Glucose). Die Keime werden auf Öl verarbeitet, die Rückstände sind eiweißreiche Futtermittel (Maisölkuchen); sie können

auch ebenso wie die Abfälle der Stärkefabrikation auf Nahrungseiweiß verarbeitet werden (meist zu teuer). Von den verschiedenen Maissorten ist der weiße Pferdezahnmais zu Nahrungszwecken die weitaus brauchbarste.

Reismehl. Das mit den Spelzen verwachsene Reiskorn wird nach dem Schälen durch Bürsten und Polieren fast ausschließlich in Speisereis, also in Produkte körniger Beschaffenheit, übergeführt. Dabei entstehen Bruchkorn und Abfallmehle, die kaum zu Nahrungszwecken verwendet werden. Man findet sie bisweilen in Puddingpulvern u. dgl. Meist dienen sie zur Stärkefabrikation. Erwähnung verdient jedoch das aus den geringeren Speisereissorten und aus Bruchreis hergestellte Reisbackmehl, das als Backhilfsmittel in Deutschland auf den Markt gekommen ist und sich gut eingeführt hat. Der Reis wird gargekocht, der wasserreiche Brei schnell in dünner Schicht aufgetrocknet und gemahlen. Die verkleisterte Stärke dieses Mehles nimmt bei der Teigbereitung begierig große Mengen Wasser auf und kann dadurch die Verkleisterung der Getreidestärke im Brotteig oder besser die Wasserverteilung während des Backprozesses regulieren. Schon bei Zusätzen von 2—3% beobachtet man tatsächlich deutliche Beeinflussung der Brotkrume. Das Reisbackmehl kommt unter dem Namen Risofarin in den Handel.

Die Graupen- und Grützefabrikation.

Graupen sind die von der Schale befreiten, ganzen oder in Stücke geschnittenen, abgerundeten Getreidekörner, die, in Wasser, Milch, Fleisch- oder Gemüsebrühe gekocht, eine schmackhafte und bekömmliche Suppe liefern. Sie können aus allen Getreidearten bereitet werden; am besten eignet sich Gerste, die in Deutschland zur Graupenfabrikation fast ausschließlich verwendet wird. Man bevorzugt die kleberreichere, kleinkörnigere (meist russische) Landgerste, nicht die teure, für ihren Sonderzweck gezüchtete Braugerste. Der Gang der Fabrikation ist folgender: Die Gerste wird in gleicher Weise entstaubt und gereinigt wie das Brotgetreide. Um die mit der Fruchtschale verwachsenen Spelzen zu entfernen, muß ziemlich stark geschält werden. Man benutzt besonders angepaßte Schälmaschinen (Gerstenwolf, Graupenholländer), vertikal laufende Steine, die von entgegengesetzt und in anderer Geschwindigkeit rotierenden Blechmänteln umgeben sind. Das Korn wird zwischen Stein und Mantel in Spiralen herumgeführt und gerieben. Dadurch werden zunächst die Spelzen, Schalen und Keime entfernt und bei den weiteren Passagen in anders eingestellten Rollgängen unter Angriff des Mehlkörpers eine Abrundung und Polierung der Körner erzielt. Je nach der Dauer dieser Schälwirkung lassen sich Graupen der verschiedensten Beschaffenheit gewinnen. Graupen dieser Art heißen im Handel „ordinäre" Graupen (M-G) und werden in etwa 15 verschiedenen Sorten vertrieben, Die einfach geschälten, wenig gerollten Graupen heißen Kälberzähne. Eine andere Art Graupen erhält man durch Schneiden der geschälten Gerstenkörner und Abrunden und Polieren der Schnittstücke. Diese kleinen Graupen, Perlgraupen, kommen auch wiederum in mehreren verschiedenen Marken (E-G) in den Handel. Die Ausbeute an Graupen beträgt etwa 50—55%. Bei der Verarbeitung fallen verschiedene Abfallprodukte an: bei den Schälpassagen Spelzen, Schalen, Keimlingssubstanz mit mehr oder weniger Mehlkörperteilen; beim Rollen und Polieren gehen mit den noch abzuscheidenden Resten der Frucht- und Samenschale nebst Keimlingsresten reichliche Mengen Mehlbestandteile weg, so daß diese Abfälle geringere und bessere Mehle darstellen. Erstere dienen ausschließlich Futterzwecken, meist in Mischung mit den Schälabfällen (Gerstenfuttermehl, Gerstenkleie); letztere sind die zuvor erwähnten Backmehle.

Grütze. Die Grütze nimmt eine Mittelstellung zwischen der Graupe und einem groben Getreideschrot ein, d. h. sie stellt ein grobkörniges Zerkleinerungsprodukt des geschälten Getreides dar, dessen Teilstückchen aber keine besondere Form erhalten haben. Mehlbildung muß bei der Grützegewinnung möglichst vermieden

werden. Die Zerkleinerung geschieht entweder in gewöhnlichen Mahlgängen mit scharfen Steinen oder in besonderen Schneidemaschinen, bei denen die Gefahr der Mehlbildung geringer ist. Je nach der Einstellung dieser Maschinen kann die Grütze gröber oder feiner ausfallen. Zur Grützebereitung dient vornehmlich der Hafer und die Gerste; aber auch Buchweizengrütze, die früher sehr verbreitet war, wird auch heute noch, hauptsächlich in ländlichen Betrieben hergestellt.

Flocken.

Als Flocken bezeichnet man eine aus Getreide hergestellte Suppeneinlage (s. o. Mais), die im Prinzip ein breitgepreßtes Getreidekorn darstellt. Alle Getreidearten lassen sich in dieser Weise bearbeiten; vornehmlich wird aber der Hafer zu Flocken verarbeitet, und die Haferflocken sind neben der Hafergrütze das gebräuchlichste Nahrungsmittel aus dem Hafer. Die Verarbeitung geschieht in der Weise, daß das sauber gereinigte und geschälte Korn gedämpft und zwischen eng aufeinandergestellten Glattwalzen hindurchgepreßt wird. Die noch feuchten Flocken werden dann auf einem Trockner, meist Bandtrockner, getrocknet. Der Wert dieser Haferflocken wird durch den Grad der Entschälung bestimmt. Je mehr schwerverdauliche Spelzenanteile an dem Korn verbleiben, desto geringer ist der Wert der Flocken. Die Art der Herstellung und die breitgequetsche Form machen die Flocken zu einem nicht sehr haltbaren Nahrungsmittel; sie müssen daher sehr trocken in den Handel kommen, der Feuchtigkeitsgrad sollte 10—11% nicht übersteigen. Daß man auch die Zwischenprodukte des Getreides, z. B. die groben Grieße, durch starkes Pressen in Flockenform überführen kann, wurde bereits beim Maismehl erwähnt. Die Maisflocken werden in den Ursprungsländern des Maises in großem Umfange verwendet; sie werden meist aus so stark gedämpften (und bisweilen mit Malzextrakt versetzten) Grießen hergestellt, daß sie — wie z. B. in Amerika — unmittelbar (mit Rahm übergossen) verzehrt werden können. In Deutschland werden Flocken wohl stets vor dem Genuß gekocht.

Poröse Getreidekörner.

Puffweizen, Puffreis. Der Zweck der Graupen-, Grütze- und Flockenherstellung, das Getreidekorn als Suppeneinlage leichter kochbar zu machen und seine Verdaulichkeit zu erhöhen, kann auch auf anderem Wege erreicht werden, und erwähnenswert ist ein Verfahren, das von Amerika her bekanntgeworden ist, die gereinigten und entschälten Getreidekörner durch plötzliche starke Auflockerung voluminöser zu machen, wodurch die Bestandteile des Mehlkerns aufgelockert und den Verdauungssäften zugänglicher werden. Das Verfahren findet vornehmlich bei Weizen (aber auch bei Reis) Anwendung. Der Weizen wird in großen Behältern unter starkem Druck und bei entsprechendem Feuchtigkeitsgehalt erhitzt und der Druck plötzlich abgelassen. Durch diese plötzliche Druckänderung findet eine starke Auflockerung statt, die soweit geht, daß das Korn seinen 2—3fachen Umfang erhält.

Das Brot.

Die ursprüngliche Form, in der das Getreide und die aus ihm durch einfache Zertrümmerung gewonnenen Erzeugnisse der Ernährung zugeführt wurden, waren offenbar die Suppe, der Brei und der Fladen. Schon sehr frühzeitig aber muß sich die Überführung solcher Zubereitungen in eine haltbare Form eingeführt haben. Diese Haltbarmachung konnte natürlich nur in einem Austrocknen der sehr wasserreichen Zubereitung durch Hitze bestehen; aber auch das „Backen“, die Überführung eines Teiges in genußfertige haltbare Form durch hohe Temperaturen, ist schon ein sehr alter Gebrauch. In allen Aufzeichnungen, die auf uns überkommen sind, findet sich das Brot bereits erwähnt. Seine Bereitung mußte sich auch sehr frühzeitig eingeführt haben, denn die Vorgänge seiner Entstehung sind ganz natürliche. Ein gewisse Zeit sich überlassener Mehlteig erleidet Veränderungen, die ihn zur Überführung in haltbare Form, also zum Backen, besonders geeignet machen; der Teig wird lockerer und voluminöser zufolge einer natürlichen Gärung, die in ihm stets eintritt. Grundsätzlich unterscheidet sich unser heutiges Brot nicht von

den ursprünglichen Erzeugnissen; freilich hat die Entwicklung der Technik eine Verfeinerung und Mannigfaltigkeit der Brotformen mit sich gebracht.

Brotbereitung. Die Brotbereitung vollzieht sich in 3 Stufen, in der Herstellung des Teiges, in der Lockerung des Teiges und in dem eigentlichen Backprozeß, die vielfach ineinander übergreifen und zeitlich voneinander schwer zu trennen sind, in ihren theoretischen Grundlagen aber auf ganz verschiedenen Mehleigenschaften beruhen.

Für die Teigbereitung ist das wesentlichste das richtige Verhältnis von Mehl und Teigflüssigkeit, also in der Mehrzahl der Fälle Wasser. Der Brotteig ist nicht ein beliebiges Gemisch von Mehl und Wasser, vielmehr stehen Mehlbestandteile und Wasser in engem, durch die kolloidale Natur der Mehlbestandteile und ihre Quellfähigkeit bestimmtem Verhältnis. Ein Zuwenig an Wasser hat eine unvollkommene Quellung und nur teilweise Verkleisterung der Stärke zur Folge; ein Zuviel an Wasser kann durch die kolloiden Stoffe nicht gebunden werden und bleibt in freiem Zustande zwischen den Teigteilchen eingelagert. Wird das Verhältnis zwischen Mehl und Wasser nicht richtig gewählt, so braucht der Brotteig zum Backen nicht gleich ungeeignet zu werden; aber die Beschaffenheit des Endprodukts, des Brotes, wird von der richtigen Wahl dieses Verhältnisses außerordentlich beeinflußt. Eine Reihe von Brotfehlern sind auf ein solches Mißverhältnis zurückzuführen. Die Feststellung der richtigen „Teigausbeute“ kann nur im Wege des praktischen Versuches erfolgen, indem Teige verschiedener Konsistenz hergestellt und verarbeitet werden; das Backergebnis entscheidet über die richtige Ausbeute. Die für das jeweilige Rohmaterial festgestellte Ausbeute kann dann in dem laufenden Betrieb dauernd eingehalten werden.

Wie in dem Abschnitt Backfähigkeit des Mehles noch besonders bemerkt werden wird, ist die Wasseraufnahmefähigkeit eines Mehles nicht unveränderlich, sondern in ähnlichem Umfang schwankend, wie die Mehlbestandteile veränderlich sind. Während der Aufarbeitung eines Mehlpostens in der Bäckerei machen sich diese Änderungen jedoch nicht geltend. Für neues Material, also bei neuer Mehllieferung, ist die Ausbeute erneut zu ermitteln. Ganz allgemein steht fest, daß gut abgelagerte Mehle eine höhere Teigausbeute zeigen als frische; daß trockene Mehle eine absolut höhere Teigausbeute haben als feuchte, ist ohne weiteres verständlich. Die Ausbeute aber ist auch relativ höher, weil die Mehlbestandteile in trockenen Mehlen eine höhere Quellbarkeit aufweisen. Die Teigausbeute wird nicht nur von der Beschaffenheit des Mehles, sondern auch von der Art der Teigflüssigkeit beeinflußt. Beim Wasser ist zwischen hartem und weichem Wasser zu unterscheiden. Ein härteres Wasser ist zu bevorzugen; zu weiche Wässer müssen Zusätze von Kalkwasser oder den Salzen der Wasser„härte“ (Bicarbonate der alkalischen Erden und Gips) erhalten. Von anderen Teigflüssigkeiten spielt nur die Milch eine größere Rolle; sie beeinflußt die Teigausbeute absolut natürlich erheblich, da in der Maßeinheit Milch viel Trockensubstanz — u. zw. quellfähige — vorhanden ist; relativ, z. B. wenn die Teigflüssigkeit gewogen und nicht gemessen, oder wenn die Trockensubstanz berücksichtigt wird, ist die Beeinflussung der Teigausbeute geringer als die der Teigbeschaffenheit, indem Vollmilch infolge des Fettgehalts plastischere Teige liefert als Magermilch. Teigflüssigkeiten anderer Zusammensetzung, wie Malzauszüge, Hopfenabkochungen, haben nachgeordnete Bedeutung. Das als Würze auch beim Brot übliche Salz beeinflußt lediglich die Teigbeschaffenheit, nicht die Teigausbeute. Der Teig bekommt durch den Salzzusatz mehr Festigkeit und Halt.

Ganz allgemein lassen sich für die Ausbeute an Teig folgende Zahlen angeben: Ein gutes Roggenmehl sollte eine Teigausbeute von 150 nicht unterschreiten, Ausbeuten von 155 sind nicht selten, d. h. aus 100 Tl. Mehl können 155 Tl. Teig erhalten werden. Im allgemeinen haben dunklere Mehle eine höhere Ausbeute als hellere; die Teige bleiben aber feuchter, da die Schalenbestandteile des Kornes das Wasser nicht durch Verkleisterung binden. Weizenmehle geben Teigausbeuten von 160 und 170. Die Teigausbeute von 160 sollte nicht unterschritten werden. Die Teige guter Weizenmehle sind zäh, von gutem Zusammenhange und hoher Plastizität. Sie dürfen nicht kleben, sondern müssen sich trocken anfühlen und beim Stehen an Festigkeit zunehmen. Roggenmehl gibt im allgemeinen einen weniger bindigen und elastischen Teig; er ist kürzer und von fast seifigem Griff. Die Roggenteige sind auch weniger lockerungsfähig, was, wie schon oben erwähnt, mit der Art der Klebereiweißstoffe in Zusammenhang steht; sie geben aber eine kernigere, besser kaubare Gebäckkrume.

Technik der Teigbereitung. Früher allgemein und in Kleinbetrieben noch heute wird der Mehlteig mit der Hand bereitet. Maschinen zum Kneten der Teige wurden erst spät und sehr allmählich eingeführt; heute sind sie von solcher Verbreitung, daß wohl kein Bäckereibetrieb von einiger Ausdehnung ohne Knetmaschine arbeiten kann. Auch die Bauart der Knetmaschinen hat eine sehr vielseitige Ausgestaltung erfahren, so daß zahllose Formen im Verkehr sind. Sie hier auch nur andeutungsweise wiederzugeben, ist unmöglich.

Grundsätzlich ist über die Knetmaschinen folgendes zu sagen. Die Knetmaschine erfüllt ihren Zweck, wenn sie den Teig in möglichst kurzer Zeit unter starker Durchlüftung gleichmäßig und gut durcharbeitet. Sie besteht aus dem Teigbehälter, dem Trog und dem oder den Knetarmen, die, in oder über der Maschine angeordnet, in den Teig eingreifen und ihn durcharbeiten. Als charakteristische Grundformen hat man zu unterscheiden zwischen Knetmaschinen mit feststehendem und mit beweglichem Trog. Der feststehende Trog erhöht im allgemeinen die Stabilität der Knetmaschine; er ist daher für Maschinen, die sehr feste Teige (Roggenteige) zu bearbeiten haben, zweckmäßiger, weshalb solche Maschinen in Brotfabriken bevorzugt werden sollten. Als bekanntester Vertreter dieser Maschinen ist die Universal-Knetmaschine von WERNER & PFLEIDERER (Abb. 346) zu nennen. Der Knettrog ist in die Stellung für die Teigentleerung hochgekippt, der Schutzdeckel aufgeklappt. Die Knetarme drehen sich um ihre horizontale Achse.

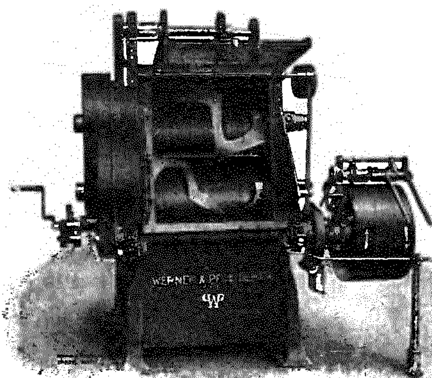


Abb. 346. Universal-Knetmaschine von WERNER & PFLEIDERER, Stuttgart.

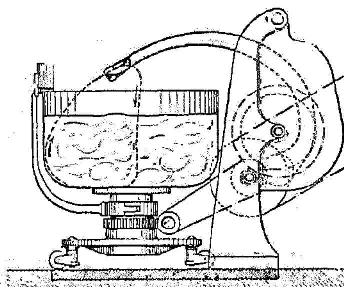


Abb. 347. Viennara-Knetmaschine von WERNER & PFLEIDERER, Stuttgart (im Längsschnitt).

Die Maschinen mit beweglichem Trog sind im Betriebe ungleich bequemer, und dieser Typ erobert sich daher immer mehr den Markt; für alle gemischten Bäckereibetriebe (Weizen- und Roggenteige) ist er auch empfehlenswerter. Die Viennara-Knetmaschine (Abb. 347) von WERNER & PFLEIDERER kann hier als eine der bekannteren Formen genannt werden. Die Pfeile zeigen die Führung des Knetarmes. Der Trog rotiert um seine vertikale Achse.

An weiteren Teigbearbeitungsmaschinen kommt in Frage die Brotteigwirk- und -auspreßmaschine, die dazu dient, dem Teige eine gleichmäßige Beschaffenheit durch besonderes Durcharbeiten („Wirken") kleiner Teigmengen zu geben. Das Wirken des Teiges mit der Hand, wie es in kleineren Betrieben noch allgemein üblich ist, ist ein zu erlernender Kunstgriff. Man knetet die abgeteilten Teigstücke unter Überschlagen und Rollen der Teigflächen. Bei der maschinellen Wirkarbeit wird der Teig durch zwei gegeneinander arbeitende Schnecken hindurchgeführt und aus einem Mundstück herausgepreßt. Der Teigstrang wird dann von einer rotierenden Tischplatte fortgeführt und durch eingestellte Messer in gleichmäßige Stücke abgeteilt, die dann geformt, also entweder rund oder lang gemacht oder mehr 4eckig aneinandergesetzt werden. Seitdem sich die Brotbereitung zu einer nicht unbedeutenden Industrie entwickelt hat, hat man auch für die sehr zeitraubende und mühsame Arbeit des Abteilens der einzelnen Brotstücke Maschinen gebaut. Erwähnt sei die Justa von WERNER & PFLEIDERER. Die Teigteilmaschine ist stets mit einer Wirkschnecke verknüpft. Aus dieser gelangt der durchgearbeitete und homogen gewordene Teig in einen zylindrisch ausgehöhlten, periodisch rotierenden Drehkörper, aus dem er nach einer Umschwenkung durch einen Kolben wieder herausgepreßt wird (F. KÜHTZ, Ztschr. f. d. g. Getreidew. **1911**, 140). Die Leistung

solcher Teigwirk- und -teilmaschinen ist sehr erheblich. Es lassen sich von Teigstücken der üblichen Brotgröße (1—2 *kg*) etwa 2000 Stück in 1[h] herstellen. Eine solche Teigteilmaschine für Großgebäck ist allerdings recht kostspielig; sie findet daher wohl nur in ganz großen Betrieben, die ununterbrochen arbeiten, mit Erfolg Verwendung.

Für Gebäck kleineren Umfangs, wie es als Kleingebäck in Semmel- und Brötchenform in den Handel kommt, sind Teilmaschinen schon seit langem im Gebrauche und bis in die kleinsten Bäckereibetriebe verbreitet.

Diese Teigteilmaschine besteht aus einer mit aufklappbarem Deckel versehenen, flachen, zylinderförmigen Schüssel, deren Boden sich mittels eines Hebels heben und senken läßt. Die Teigteilmaschinen sind meist für 30 oder 50 Gebäckstücke bestimmt. Es wird also die 30- oder 50fache Menge des bestimmten Kleingebäcks an Teig abgewogen, in die flache Zylinderschüssel gelegt und nach Schließen des Deckels durch mehrmaliges Anheben des Zylinderbodens gegen den Deckel gleichmäßig verteilt. Mittels eines zweiten Hebels läßt sich nun der Schüsselboden in 30 oder 50 gleiche Fächer teilen, in diese wird also ein der Teilung entsprechendes Teigstück hineingepreßt. Nach Zurückschnellen des Hebels und Öffnen des Deckels werden die Teigstücke von der Platte entfernt und dann in die gewünschte Form gebracht.

Teiglockerung. Die Überführung des Teiges in haltbare Form durch höhere Temperatur würde zu einem flachen, sehr harten, ausgetrockneten, mehr oder weniger starken Fladen führen, wenn nicht weiterhin Sorge getragen werden würde, daß der Teig eine ausreichende Lockerung erfährt. Diese Lockerung kann nur erzielt werden durch gleichmäßig in dem Teige verteiltes Gas, das den Teig in Form kleiner Bläschen durchsetzt. Notwendig ist, daß diese Durchsetzung mit Gas so lange andauert, bis der plastische Teig in starren, nicht mehr veränderlichen Zustand übergegangen ist. Wäre das nicht der Fall, so würde durch das Erhitzen des Teiges das Gas schnell entweichen, und der Brotteig würde wieder zu einer festen, mehr oder weniger trockenen Masse zusammensinken. Es genügt also nicht, das richtige Lockerungsgas zu wählen und in den Teig hineinzupressen, sondern es muß auch dafür Sorge getragen werden, daß dieses Gas eine gewisse Zeit in dem Teige zurückgehalten wird, also wirksam bleibt. Dafür kommt nur in Betracht das farb-, geruch- und geschmacklose, unschädliche Kohlendioxyd, das billig und einfach unter den für die Teiglockerung erforderlichen, eben genannten Bedingungen herzustellen ist. Als eine solche Kohlendioxydquelle ist die alkoholische Gärung bekannt, ein natürliches und selbsttätiges Verfahren der Kohlendioxyderzeugung, und die Gärung ist es auch, die bei der Lockerung des Brotteigs allein Bedeutung gefunden hat.

Die Entstehung des Kohlendioxyds bei der alkoholischen Gärung ist bekannt, und wie diese in allen genügend wasserreichen Nährböden selbsttätig einsetzt, so auch in einem Mehlteig. Überläßt man ihn sich selbst, so treten sehr bald die durch die alkoholische Gärung hervorgerufenen Veränderungen ein, der Teig wird durch das gebildete Kohlendioxyd gelockert und erhält durch die als Nebenprodukte der Gärung auftretenden Geruch- und Geschmackstoffe entsprechende Veränderungen. Ursprünglich hat eine solche spontane Gärung wohl allgemein zur Lockerung des Teiges gedient. Sehr bald hat man aber wohl erkannt, daß gärender Teig und noch mehr die Rückstände stärker gärender Substrate, wie man sie bei der Wein- und Bierbereitung antraf, die Teiggärung viel lebhafter vor sich gehen lassen, und die Verwendung von Wein- und im besonderen von Bierhefe zur Gärung des Brotteigs fand daher sehr frühzeitig Verbreitung. Daneben hat sich dann auch eine planmäßige Heranzüchtung im Brotteige selbst ausgebildet. Sie führte zu dem sog. Sauerteige, in dem eine Hefekultur auf saurem Nährboden vorliegt. Es ist bekannt (s. Mykologie, technische), daß für die Züchtung der Hefe die Gegenwart von Säure wichtig, ja notwendig ist. Die Gefahren, die die Hefe bei ihrer Reinzucht läuft, bestehen vornehmlich in der gleichzeitigen Entwicklung verschiedener, sehr verbreiteter Bakterienarten, wie sie in den Fäulnisprozessen vorzukommen pflegen. Diese Bakterien sind, wie man weiß, außerordentlich empfindlich gegen Säure. Bei Gegenwart von Säure, gegen welche die Hefe weniger empfindlich ist, läßt sich ihre Fortzucht daher leicht durchführen. Die Gegenwart von Säurebildnern, unter denen die Milchsäurebakterien besonders vorteilhaft wirken, ist daher eine Notwendigkeit für die natürliche Hefereinzucht. So liegen die Verhältnisse auch bei der Sauerteiggärung. Die Fortführung der Hefe im Teige verlangt die Gegenwart von Milchsäurebakterien, und man hat die gleichzeitige Entwicklung dieser Organismen durch geeignete Temperatureinstellung erreicht. So hat sich eine Symbiose zwischen Hefe- und Milchsäurebakterien herausgebildet, die zu der als Sauerteig bezeichneten Gärungsmasse geführt hat. Die Entstehung des Sauerteigs ist auf rein praktischem, also auf dem Erfahrungswege erfolgt. Erst verhältnismäßig spät ist die Natur des Sauerteigs erkannt worden. Sehr erfolgreiche Arbeit hat hier HOLLIGER (Ztrbl. f. Bakteriologie 2, 9 [1902]) geleistet. Die Technik der Sauerteiggärung ist nicht an strenge Vorschriften gebunden. Nur muß das Hauptziel, den Erreger der alkoholischen Gärung, die Hefe, stets im Vorteil

zu halten, im Auge behalten werden (M. P. NEUMANN). Die Säurebildner, die Milchsäurebakterien, dürfen nur so weit zur Entwicklung kommen, als sie die für die Desinfektion des Teiges notwendige Säure ausbilden. Ein Zuviel an Säure würde auch die Hefe selbst schwächen und benachteiligen. Die Temperaturregelung ist in dieser Hinsicht sehr wichtig. Das Temperaturoptimum der Hefe liegt für ihr Wachstum bei 25–28°, für die Gärung bei 30–32°, das Temperaturoptimum für die Säureorganismen liegt bei 35–42°. Je wärmer die Teige also gehalten werden, desto mehr Säure bildet sich aus. Dadurch ist der Arbeitsweg vorgeschrieben. Von größtem Einfluß ist aber die Zeitregulierung, d. h. die Dauer der einzelnen Sauerteigstufen. Je länger man den Teig der Ruhe überläßt, desto mehr reichert er sich an Gärprodukten (Säure) an, und es wird ein Maximum nach 7–10h erreicht, je nach der Temperatur. Die jetzt gültige gesetzliche Arbeitsunterbrechung (Nachtarbeitsverbot) in den deutschen Bäckereien ist daher nicht ohne technische Folgen.

Im einzelnen spielt sich die Sauerteiggärung so ab, daß durch Ausgehen von einer kleinen Menge Sauerteig (Anstellsauer) in stufenweiser Vermehrung durch Mehl- und Wasserzusätze neue, größere, gärende Teigmengen (Vorteige) geschaffen werden, bis die für den Endteig berechnete Gärmasse erreicht ist. Größe der Aussaat, Größe, Dauer und Konsistenz der einzelnen Vorteige und ihre Temperaturregelung bilden die von dem Praktiker zu erlernenden Manipulationen bei der Sauerteigführung. Das Endziel, ein gut gelockerter Teig, kann nun natürlich auf verschiedenen Wegen erreicht werden, und diese Wege werden sich vom Kleinbetriebe zum Großbetriebe, von der ununterbrochenen Arbeit in Bäckereien bis zur Gelegenheitsbackung im Haushalte, sehr voneinander entfernen. Ein System, das als Typus einer Kleinbäckerei gelten und empfohlen werden kann, ist folgendes:

300 *g* Anstellsauer

Wasser . 300 *g* Mehl . . 400 „	Anfrischsauer, steht 4h bei 25°	1 *kg*	Wasser . 15 *l* Mehl . . 25 *kg*	Vollsauer, steht 4h bei 30°	59 *kg*
Wasser . 6 *l* Mehl . . 12 *kg*	Grundsauer, steht 6h bei 28°	19 „	Wasser . 15 *l* Mehl . . 26 *kg*	Teig	100 „

Dieses System dauert, wie man sieht, 14–16h, ehe die Teiggärung abgeschlossen ist. Es ist also eine Tagesarbeit. Ein neues System würde sich in der Weise abspielen, daß man von dem reifen Vollsauer – vor seiner Überführung in Teig – wiederum die entsprechende Menge Anstellsauer abnimmt und das System wiederholt, wozu man wiederum 14–16h nötig hat. In Großbetrieben kürzt man die Gärung ab, indem man von dem Vollsauer größere Mengen entnimmt und diese sogleich als Grundsauer für eine neue Schicht benutzt, woraus sich bei entsprechender Einstellung ein ununterbrochenes Arbeiten ermöglichen läßt. Die Sauerteiggärung stellt eine sehr billige Arbeitsweise dar, da die zur Lockerung des Brotteigs notwendige Gärmasse im Betriebe selbst erzeugt wird. Sie ist mit Vorteil aber nur anzuwenden bei Roggenteigen, in denen allein die Ausbildung der Säurebakterien in wünschenswerter Weise verläuft. Für Weizenteige ist die Sauerteiggärung nicht zu empfehlen, weil Weizenteige schlecht und sehr leicht falsch säuern (Essigbildung). Auch ist die Säure im Brot nicht jedermann angenehm, und das Weizengebäck, das in Deutschland als das leichtere Zubrot gilt, wird nur selten gern in saurer Beschaffenheit genossen. Bei den Weizenteigen hat sich daher schon von jeher die reine Hefegärung im Übergewichte gehalten. Ehemals, als obergärige Biere das Volksgetränk darstellten, gewann man als Abfall eine Hefe, die als Gärmittel auch bei der Teiggärung Gutes leistete; in dem Maße, wie man zu untergärigem Biere überging, nahm die Verwendbarkeit der Hefe für die Teiglockerung ab; denn nur die obergärigen Hefen zeigen die für die Teiggärung geeigneten Eigenschaften. Auch hatte man inzwischen erkannt, daß für die Teiggärung bestimmte obergärige Hefen besonders geeignet wären, und begann diese in selbständigen Betrieben fabrikmäßig herzustellen. Die Bäckereihefefabrikation wurde eine selbständige Industrie. In dieser Hefe hat man ein stets gärbereites, sehr wirksames, auf die Sonderaufgabe eingestelltes Gärmittel. Die Arbeitsweise der Teiggärung hat sich damit auch wesentlich vereinfachen lassen. Die Hefeteiggärung ermöglicht, da man die ungefähre Leistungsfähigkeit der Hefen kennt, einen unmittelbaren Trieb des Teiges. Man hat nur nötig, die berechneten Mengen Mehl, Wasser, Hefe und sonstiger Zutaten zusammenzuarbeiten und dann

den Teig sich selbst zu überlassen, bis er den nötigen Auftrieb erreicht hat (direkte Gärführung). Normale Hefe vorausgesetzt, benötigt ein aus 1 *l* Wasser hergestellter Teig, d. s. etwa 3 *kg*, 30–35 *g* Hefe, also rund 1%. Setzt man diese Hefemenge zu, so ist der Teig nach etwa 1^h zur weiteren Verarbeitung reif. Auch mit geringeren Hefemengen kann man zum Ziele kommen, wenn man, die schnelle Fortpflanzungsfähigkeit der Hefe ausnutzend, dieser Gelegenheit läßt, sich im Brotteige weiter zu entwickeln. Dann spielt sich die Teiggärung aber nicht so einfach ab, sondern macht, ähnlich wie bei der Sauerteigführung, die Einschaltung verschiedener Vorstufen (Vorteige) notwendig, bei denen nicht die Hefegärung, sondern die Hefefortpflanzung begünstigt werden muß, d. h. diese Vorteige müssen kühler gehalten und öfter gelüftet werden. Auf diese Weise kann man die Hefemenge in einem Teige von 1 *l* Flüssigkeit auf 20, 15, 10, 8, 5 *g* herabsetzen, muß dann aber entsprechende Zeit und Arbeit auf die Vorteige verwenden (indirekte Teiggärung, Vorteiggärung). Die direkte Teiggärung hat sich, da sie schneller zum Ziele führt und der Preis der Hefe nicht so sehr ins Gewicht fällt, immer mehr Geltung verschafft und wird in Großbetrieben bevorzugt. Besonders auch, weil sie der Backware ein frischeres, lebhafteres Aussehen beläßt, während die langen Vorteige oft ein mattes und blasses, wenn auch sehr voluminöses Gebäck liefern. Über das Wesen und die Technik der Teiggärung sind eingehende Untersuchungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter SALECKER, MOHS, KNISCHEWSKI, FORNET in der Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen niedergelegt. Andere Lockerungsmöglichkeiten des Brotteigs haben, wie schon erwähnt, nur nachgeordnete Bedeutung. Das Hineinpressen von Kohlendioxydgas in den Teig unter Verwendung besonders konstruierter, unter Druck arbeitender Knetmaschinen ist von DAUGLISH empfohlen; doch hat sich dieses Gebäck (aerated bread) nicht eingeführt. Auch die Erzeugung von Kohlendioxyd im Teige mit Chemikalien ist für die Brotbereitung belanglos geblieben; doch haben die als Backpulver bezeichneten Chemikalienmischungen, die bei Einwirkung von Wasser Kohlendioxyd entwickeln, für die Kuchenbereitung eine Bedeutung. In vielen Kuchenmassen, die sehr fett und zuckerreich sind und deren Teige durch Gewürze und Früchte angereichert sind, findet die Hefe kein geeignetes Substrat für ihre Gärwirkung; hier wirkt das auf chemischem Wege erzeugte Kohlendioxyd vorteilhafter. Die bekannteste Backpulvermischung besteht aus (s. auch Bd. **II**, 51) Weinstein und Natriumbicarbonat. Zur Verbilligung werden Phosphate, Sulfate (!), saure Lactate und neuerdings eine Reihe organischer Säuren, Malon-, Adipin-, Fumarsäure, empfohlen und angewendet. Ganz wird man auf die Weinsäure zweckmäßig nicht verzichten. Als Ersatz für das Bicarbonat wurde Percarbonat empfohlen. Ammoniumbicarbonat (Hirschhornsalz) und Pottasche haben ihre ursprüngliche beschränkte Bedeutung für die Keks- und Honigkuchenfabrikation behalten.

Der Backprozeß. Das fertig hergerichtete und durch die Teiggärung aufgetriebene Teigstück wird dadurch in Brot überführt, daß es in Öfen bestimmter Bauart einer gleichmäßigen feuchten Hitze ausgesetzt wird. Die Mehlbestandteile erleiden dadurch Veränderungen chemischer und physikalischer Art, die aus dem plastischen, in der Form leicht veränderlichen Teig das feste, die Form haltende Brot machen. Die hohen Temperaturen der Backöfen — die zwischen 200 und 300° liegen und bei den festen Roggenteigen 230–250°, bei den meist als Kleingebäck hergerichteten Weizenteigen 200–230° betragen — wirken auf den Brotteig zunächst in der Weise, daß die Kohlenhydrate der äußeren Schicht verkleistert und dann unter Wasserabgabe dextriniert werden. Mit der Steigerung der Temperatur und fortgesetzter Abgabe von Wasser erhärtet diese äußere Schicht des Teigstücks mehr und mehr unter gleichzeitiger weiterer Zersetzung der Dextrine in Röstprodukte und caramelartige Substanzen. Es bildet sich eine starre Schicht um den Brotteig, die man als Kruste des Gebäcks bezeichnet. Die Temperatur des Ofens ist so einzustellen, daß die Zersetzung nur bis zur Bildung dieser

Röst- und Caramelprodukte führt. Ist die Temperatur zu hoch, so zersetzt sich die Mehlsubstanz unter Ausscheidung schwarzer Kohle, die Kruste verbrennt. In das Innere des Teigstücks dringt die Temperatur nur langsam ein; die Veränderungen verlaufen daher nur allmählich und nicht so weitgehend. In einem Teigstück von etwa 2 *kg*, das etwa 1^h Backzeit benötigt, ist erst nach $^1/_2{}^h$ die Temperatur auf 65—70° gestiegen; und erst nach 50—60′ ist die Temperatur von 98—100° erreicht, welch letztere nicht überschritten wird. Daraus folgt, daß tiefgreifende Zersetzungen im Innern des Teigstücks, das man bei dem fertigen Gebäck als Krume bezeichnet, nicht eintreten. Bei Temperaturen von 60—65° verkleistert auch hier zunächst die verquollene Stärke, und bei 65—70° beginnt das Klebereiweiß zu gerinnen. Ein wesentlicher Wasserverlust findet nicht statt, umsoweniger, als die umgebende Kruste das Wasser zurückhält und eine weitere Steigerung der Temperatur unmöglich macht. Besonders aus diesem Grunde ist auch das richtige Mischungsverhältnis von Wasser zu Mehl bei der Teigbereitung so wichtig; es muß das im Teig vorhandene Wasser zur Krumebildung gerade hinreichen, aber auch voll genügen. Andererseits findet eine Diffusion der Gärungsgase und flüchtigen Gärprodukte statt, denn der Alkohol z. B. ist selbst in der frischen Brotkrume nur in Spuren (0,2%) vorhanden. Er sammelt sich in dem Ofengewölbe an, von wo er mit den abziehenden Schwaden weggeführt wird. Ihn zu gewinnen, wird ab und zu von technisch und wissenschaftlich ungeschulten Laien vorgeschlagen. Bei dem geringen Wert des Äthylalkohols (1 *l* 20—22 Pf.) ist an eine wirtschaftliche Aufarbeitung der Abdämpfe des Backofens nicht zu denken.

Backöfen. In seiner Urform ist der Backofen ein einfaches, gewölbtes Mauerwerk, das sehr bald mit Abzugskanal versehen wurde. Durch Verbrennen des Feuerungsmaterials (meist Holz) erhitzt, von der Asche und sonstigen Rückständen des Feuerungsmaterials befreit, war es zur Aufnahme des Brotteiges bereit. Solche Öfen finden sich auch heutzutage noch vielfach, im besonderen auf dem Lande, vor. Des Ofenbaues für Bäckereien hat sich dann aber die Industrie angenommen und Einrichtungen geschaffen, die mit jenem alten System nichts mehr gemeinsam haben. Zunächst war der erste Fortschritt der, daß die Beheizung des Ofens nicht mehr auf demselben Herd erfolgte, auf dem der Brotteig ausgebacken wird, sondern daß aus besonderen Feuerungen durch Kanäle die Feuerungsgase um den Backraum geleitet wurden (Kanalöfen). Seit etwa 25 Jahren herrscht im Backofenbau der sog. Wasserheizungsofen vor; nicht der Zahl, aber der Bedeutung nach.

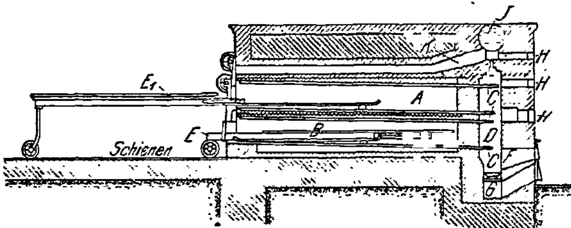


Abb. 348.

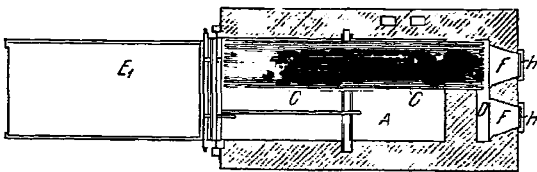


Abb. 349.

Abb. 348 u. 349. Wasserheizungsbackofen von WERNER & PFLEIDERER, Cannstatt.

Hierbei erfolgt die Erwärmung des Herdes wie des Gewölbes durch ein System über und unter dem Backraum eingebauter Stahlröhren, die zu $^2/_5$ mit Wasser gefüllt und zugeschweißt sind. Diese Röhren ragen etwa 20 *cm* weit mit einer geringen Neigung in den Feuerraum, wo sie von den Flammen und Feuerungsgasen umspült werden. Das Wasser gerät ins Sieden, geht in Dampfform über, wobei erhebliche Drucke von 100 und mehr *Atm.* entstehen, die wiederum den Siedepunkt des Wassers erhöhen. An den von der Feuerung entfernten Stellen des Rohres verdichtet sich der Dampf daher wieder, das Wasser läuft zum geneigten Rohrende zurück, während die freiwerdende Wärme an den Backraum abgegeben wird. So spielt sich ein Kreisprozeß ab, der immer weitere Wärmemengen dem Backraum zuführt. In der Bauart des Ofenraums hat man das alte System des feststehenden Herdes, der mit Hilfe langer Schieber beschickt wird, beibehalten. Man

hat aber auch ausziehbare Herde aus Eisen konstruiert, die eine Beschickung außerhalb des Ofens ermöglichen. Die Abb. 348 und 349 stellen einen solchen Auszugofen in Längsschnitt und Horizontalschnitt dar. In Abb. 348 sieht man die beiden übereinanderliegenden Backräume *A* und *B*, deren Herde *E* und E_1 auf Rollen und Schienen beweglich sind; der untere Herd ist eingeschoben, der obere ausgezogen. Oberhalb und unterhalb jedes Backraums laufen, in der Ebene angeordnet, die Wasserheizungsröhren *C*, deutlich im Querschnitt Abb. 349 sichtbar, die in den Feuerungsschacht *D* hineinragen und hier wegen der starken Verengerung durch Biegung natürlich teilweise übereinander zu liegen kommen. Die heißen Flammengase des in der Feuerung *F* verbrannten Brennstoffes (meist Braunkohlenbriketts) umspülen die Rohrenden, die zur gleichmäßigen Erhitzung mit der Entfernung von dem Rost immer weiter in den Feuerungsschacht hineinragen müssen. *G* ist der Aschenfall, *H* die Putzkanäle, *I* ein Warmwasserkessel, *K* der Rauchschieber. Braunkohlenbriketts werden „wegen der langen Flamme" bevorzugt; doch eignet sich Steinkohle ebenso für Backöfen; denn die heißen Gase, nicht die Flamme, erzeugen die Hitze; man muß nur bei der Steinkohlenfeuerung den anders gearteten Brennstoff (konzentrierter) dem Rost anpassen, z. B. nicht zu hoch beschicken.

Solche Öfen werden in verschiedenen Größen erbaut. Die kleinsten Herde dürften eine Breite von 80 und eine Länge von 160 *cm*, die größten eine Breite von 180 und eine Länge von 350 *cm* aufweisen.

Eine grundlegende Neuheit im Backofenbau stellt der von WERNER & PFLEIDERER, Cannstatt, eingeführte sog. „Auto-Ofen" dar. Hier werden in der regulierbaren Backzeit die Teigstücke auf Backplatten in einem endlosen Kettenwege durch den Backraum geführt. Gelangt eine Backplatte vor die Beschickungstür, so wird sie automatisch zur Türöffnung herausgehoben, entleert, neu beschickt und in den Ofen zurückbefördert. Besondere Lösung verlangte hier die Wrasenregelung; die Teigstücke erhalten im ersten Teil ihres Weges Wasserdampf zugeführt; backen dann im natürlichen (eigenen) Schwaden weiter und in trockener Hitze aus. Stundenleistung 10 000 – 15 000 Brötchen; nur bei voller Nutzung rentabel; dann aber ein großer Erfolg.

Das jüngste Problem des Backofenbaues liegt in der Anwendung der „veredelten" Heizquellen, des Gases und der Elektrizität, bei der Backofenheizung. Alle bekannten Vorteile dieser Heizquellen machen sich natürlich auch in den Brotbetrieben und gerade hier geltend, wenn auch, rein privatwirtschaftlich gesehen, diese Heizquellen überall dort, wo nicht natürliche Energiespender (Wasserkraft) vorhanden sind (Norwegen, Schweiz), teurer sind.

Es handelt sich hier aber zugleich um die Erreichung eines backtechnischen Zieles. Immer wieder wird behauptet, daß die direkte Beheizung der Öfen, wie sie bei den alten Backöfen gehandhabt wurde, ein viel besseres Brot ergäbe, weil die scharfe, flüchtige Hitze, die im Mauerwerk gespeichert ist, schnell zur Krustenbildung führt und die nachdrückende Backhitze in dem Maße abklingt, wie das dem Backvorgang entspricht. Bei der indirekten Beheizung, insbesondere auch durch die Wasserheizrohre, fehle es an der scharfen Anfangshitze. Durch Anwendung von Gas und vor allem von Elektrizität könnte man wiederum, auch für den neuzeitlichen Betrieb passend, die Vorteile der direkten Beheizung schaffen. Für Gas ist das Problem gelöst durch die WERNER & PFLEIDERERschen Tunnelöfen. Hier wird das den Backraum durchlaufende Backgut den Flammengasen direkt dargeboten und kann (durch Regulierung der Brenner) beliebig stärkeren und schwächeren Temperaturgraden ausgesetzt werden. Die Gasheizung wird erst wirtschaftlich, wenn der Gaspreis nicht mehr als 6 – 8 Pf. je 1 m^3 Brenngas beträgt. Bei der elektrischen Beheizung der Backöfen unterscheidet man die laufende Stromzufuhr von der Wärmespeicherung; bei dieser wird zwar mehr Strom verbraucht, 40 *kW* je 1 *dz* Brot gegenüber 28 – 30 *kW* bei der direkten Zufuhr; aber man ist von der Zeit unabhängig und kann den billigen Nachtstrom (2 Pf. je 1 *kW*) ausnutzen.

Die Ausnutzung des Heizmaterials in den Backöfen ist sehr schlecht. Bei einem Wärmebedarf von 230 – 250 *W. E.* je 1 *kg* Brot werden nur 10 – 15 % des Heizwertes der Kohle ausgenutzt. 20 – 30 % gehen in Heizrückständen und Abgasen verloren; 60 – 70 % sind Wärmeverluste des Ofens. Zwar macht der Brennstoffwert nur etwa 2 – 3 % von dem Wert des Backwerkes aus, aber immerhin etwa 16 % der Fabrikationsunkosten, so daß der Ofen- und Brennstofffrage schon eine technisch-wirtschaftliche Bedeutung zukommt.

Brotbeschaffenheit. Die äußere Beschaffenheit des Brotes und seine chemische Zusammensetzung sind von der Art des Mehles abhängig. Die Beurteilung eines Gebäcks kann daher auch nur immer relativ, auf das jeweilig gegebene Rohmaterial bezüglich sein. Ganz allgemein muß ein Brot ansprechende Form, gute Lockerung und angenehmen Geschmack aufweisen. Von der Kruste ist ein bestimmter Grad von Härte und Sprödigkeit bei gewisser Elastizität zu verlangen, eine Eigenschaft, die man als Resche bezeichnet; eine weiche, lederartige, zähe Kruste ist zu beanstanden. Die Farbe der Kruste soll leicht braun sein. Eine hellgelbe blasse Farbe der Kruste weist auf das Fehlen der Röstprodukte, die dem Brot einen besonderen Geschmack geben, ein tiefes Schwarzbraun besagt, daß die

Ofenhitze zu hoch war. Über das Brot verteilte schwarze Flecke deuten darauf hin, daß Ofentemperatur und Garreife des Teiges nicht richtig eingestellt waren, wodurch sich Gärungsgas unter der Kruste angesammelt und eine Verkohlung der Krustenmasse hervorgerufen hat.

Die beabsichtigte Form des Gebäcks muß gut ausgebildet sein. Das kann nur erreicht werden bei vollkommener Lockerung der Krume und gleichmäßiger Porenverteilung über diese. Die Krume darf nicht zu weich, nachlassend und klebrig sein, sondern muß eine durch die gleichmäßige Porenverteilung bedingte Elastizität aufweisen. Speckig erscheinende Stellen, wie sie sich häufig über dem Boden des Brotes oder in seiner Mitte finden und als Klitschigkeit bezeichnet werden, rühren von Wasserstreifen her, die sich stets durch ungenügende Lockerung der Krume ergeben; zu starke Wässerung der Teige kann, braucht aber nicht mitzusprechen.

An Untersuchungsmethoden für die äußere Beschaffenheit des Brotes ist an erster Stelle zu nennen die Volumbestimmung, d. h. die Feststellung des Rauminhalts, den ein Gebäck einnimmt, denn aus dem Volumen ist meist der Lockerungsgrad der Krume zu entnehmen. Ein großes Volumen hat aber nur Wert bei gleichmäßiger Porenverteilung und genügender Porenfeinheit, die gewöhnlich durch augenscheinlichen Vergleich mit einer Porenskala (MOHS) bestimmt wird. Im allgemeinen verlangt man von Gebäcken aus Weizenmehl ein *Vol.* von 400 cm^3 und aus Roggenmehl von 300 cm^3 aus 100 *g* lufttrockenem Mehl (mit 15 % H_2O); ein gutes Porenbild entspricht den Typen 7—8 der MOHSschen Skala. Ein Ausdruck für den Lockerungsgrad der Krume ist auch die Größe des Porenvolums, d. h. die Luftmenge, welche in 100 Raumteilen der Brotkrume enthalten ist. Mit ihm in enger Beziehung steht das *spez. Gew.* des Brotes, das in ziemlich weiten Grenzen, je nach dem Lockerungsgrad zwischen 0,4 und 1, schwankt. Das *spez. Gew.* der porenfreien Brotkrume ist nahezu konstant und beträgt 1,44 für frische, 2,0 für trockene Substanz. Für den Lockerungsgrad ist endlich auch das Trockenvolumen in Betracht zu ziehen, d. h. das *Vol.* der Trockensubstanz von 100 cm^3 frischem Brot. Es berechnet sich, wenn man das *Vol.* der Poren und das *Vol.* des in der Krume vorhandenen Wassers von 100 abzieht.

Die chemische Zusammensetzung des Brotes ist gegenüber derjenigen des verwendeten Mehles greifbar wenig geändert. Der Wassergehalt des Brotes ist technisch und nahrungsmittelchemisch beachtenswert, weil er einerseits über die Brotherstellung Auskunft gibt und andererseits zur Nährwertberechnung bekannt sein muß. Bei Angaben über den Wassergehalt des Brotes ist zu unterscheiden, ob Krumewassergehalt oder Gesamtwassergehalt angegeben ist. Der Wassergehalt der Krume ist demjenigen des Brotteiges nahezu (im mittleren Brotkern sogar genau) gleich; er beträgt 43—47%. Der Wassergehalt der Kruste liegt, je nach der Backtemperatur und Backdauer, zwischen 10 und 20%. Der Krustenanteil beträgt bei größeren Broten von dem handelsüblichen Gewicht (von 2 *kg*) 20—25%, bei Kleingebäck in Brötchenform 35—42%. So schwankt auch der Ausbackverlust, der ja mit dem Krustenanteil parallel geht, um 10—12% beim Großbrot, um 18—22% beim Kleingebäck. Der Wassergehalt des ganzen Brotes schwankt daher sehr stark zwischen 34 und 41%; er liegt im Mittel 7,5% unter dem Wassergehalt des Krumekernes. Die Mineralbestandteile im Brot sind meist erhöht, da der Brotteig gewöhnlich gesalzen wird. Der Fettgehalt bleibt gegenüber dem Mehl unverändert, ebenso der Gehalt an Eiweißstoffen. Eine geringe Erhöhung tritt bei den erwähnten Bestandteilen insofern ein, als von den Kohlenhydraten während der Gärung ein Teil — etwa 1,5—3%, je nach der Dauer und Art der Gärung — in Verlust geht. Die Hefe verbraucht Zucker zur Bildung von Alkohol und Kohlendioxyd. Durch die Abnahme an Kohlenhydrat ist eine geringe Anreicherung an den erwähnten anderen Stoffen natürlich. Wichtig ist ferner der

Gehalt des Brotes an Säure, die sich in nennenswerter Menge nur in den mit Sauerteig gelockerten Gebäcken findet. Während geringe Säuremengen für den Geschmack und die Verdaulichkeit des Brotes von Vorteil sind, beeinträchtigen größere Mengen den Wert des Brotes.

Man bestimmt die Säuremenge durch Titration mit Alkali und bezeichnet als Säuregrad diejenige Kubikzentimetermenge Normallauge, die notwendig ist, um die Säure aus 100 *g* Brot zu binden. Richtzahlen für die Titrationssäure im Brot sind folgende (NEUMANN):

	Säuregrad		
	richtig	erhöht	zu sauer
Feinbrot	5,0–6,0	6,0–7,0	7,5
Übliches Roggenbrot	6,0–8,0	8,0–9,0	9,5
Graubrot	8,0–9,0	9,0–11,0	11,5

Physiologisch normiert man die saure Beschaffenheit des Brotes, entsprechend dem Vorschlag von LEHMANN, Würzburg, folgendermaßen:

Säuregrad	1–2	nicht sauer	Säuregrad	7–10	kräftig sauer
„	2–4	schwach säuerlich	„	10–15	stark sauer
„	4–7	schwach sauer	„	15–20	äußerst stark sauer.

Die Bestrebungen, die Wasserstoffzahl als Ausdruck für die Säurigkeit des Brotes heranzuziehen, haben sich nicht durchsetzen können. (Die Titrationssäure gibt auch sehr richtig den sauren Geschmack an). PAUL hat vorgeschlagen, als Säuregrad das *mg*-Ion [H·] in einem halbstündigen, wässerigen Auszug von 200 *g* Brotkrume zu bezeichnen. Er fand in Münchener Broten 3–4 *mg*-Ion, also 3. bis 4. Säuregrad. Die Säure des Brotes wird aber allgemein titrimetrisch bestimmt.

Veränderungen des Brotes beim Aufbewahren. Beim Aufbewahren erleidet ein Gebäck Veränderungen, die unter der Bezeichnung „altbacken“ allgemein bekannt sind. Die Kruste verliert ihre spröde Elastizität und den ansprechenden Glanz, sie wird runzlig, etwas weich und zäh, die Krume wird trocken, fest und hart. Daneben tritt ein Wasserverlust ein, der aber keineswegs für jene Veränderung ursächlich ist; denn die Eigenschaftsänderungen treten ein, ehe ein merklicher Wasserverlust statthat. Ein Brot von 2 *kg* Gewicht hat z. B. verloren: nach einem Tag 1,18%, nach 2 Tagen 2,2%, nach 3 Tagen 3,15% Wasser. Dieser geringe Wasserverlust kann nicht die offensichtlichen Veränderungen des Altbackenseins hervorrufen; es handelt sich vielmehr dabei um Zustandsänderungen der kolloiden Mehlbestandteile, vor allen Dingen des Stärkekleisters der Brotkrume, indem die Stärke aus dem Kleisterzustande in eine amorphe Form der Koagulation übergeht. Untersuchungen hierüber liegen von J. R. KATZ, Amsterdam (*Ztschr. Elektrochem.* **19**, 663 [1913]), vor. Das Altbackenwerden des Brotes beeinträchtigt im besonderen in seinen ersten Stufen den Wert des Brotes als Nahrungsmittel nicht; dagegen wird der Genußwert, insbesondere bei dem krustenreichen Kleingebäck, das man wegen der Krustenresche erheblich teurer bezahlt, stark eingeschränkt. Die zähe, lederartige Kruste und die trockene Krume sprechen nicht an. Die Bestrebungen künstlicher Frischhaltung der Backware (KATZ) haben sich gewerblich aber nicht verwirklichen lassen.

Das Brot kann beim Aufbewahren auch abnorme Veränderungen erleiden, die es ungenießbar machen. Hierbei handelt es sich um Infektionen mit pflanzlichen Schädlingen. Am häufigsten ist der Befall mit Schimmelpilzen anzutreffen, die das Brot von außen her, meist durch Risse und Sprünge der Kruste, befallen, dann aber die ganze innere Krume durchziehen können. Seltener, aber unter viel nachteiligeren Begleiterscheinungen, tritt eine andere Brotkrankheit auf, das sog. Fadenziehen des Brotes, hervorgerufen durch Bakterien aus der Klasse der Heu- und Kartoffelbacillen (Mesenthericum). Diese Brotkrankheit äußert sich in der Weise, daß die Krume zunächst feucht und schmierig wird, dann beim Anschneiden des Brotes in klebrig zähen Fäden zusammenhängt, sich mehr oder weniger gelbbraun verfärbt und einen widerlichen Geruch aufweist. Die Krankheit tritt nur bei Broten auf, die nicht genügend Säure enthalten; sie ist daher meist bei Hefegebäck beobachtet worden, weshalb man vielfach die Hefe als Erreger der Krankheit beschuldigt hat; zu Unrecht, denn die Infektion mit den genannten Bakterien ist im

Mehl selbst zu suchen; ihr Umsichgreifen ist durch Säure zu verhindern. Rotfärbungen beim Brot werden durch eine Bakterie, Micrococcus prodigiosus, hervorgerufen, die auch sehr verbreitet ist, deren Entwicklung aber nicht immer mit der Ausbildung des roten Farbstoffs (Prodigiosin) verknüpft ist. Im Mittelalter haben solche Rotfärbungen des Brotes zu abergläubischen Vorstellungen Anlaß gegeben (blutende Hostie). Rotes Brot kann auch durch Infektion mit roten Hefen entstehen, deren Farbstoff aber weit blasser rot ist als derjenige der vorgenannten Bakterie. Auch durch Unkrautsamen können verfärbte Stellen im Brot auftreten, so violette durch Wachtelweizen, blaugraue durch Scabiose. Blaugrauen Farbton über die ganze Krume erhalten Weizengebäcke aus brandsporenhaltigem Mehl.

Backfähigkeit der Mehle. Bei aller Bedeutung, die der Technik der Brotbereitung für das Gelingen des Gebäcks zukommt, ist doch die Voraussetzung für gutes Brot die gute Backfähigkeit des Mehles. Unter Backfähigkeit versteht man die Summe aller Eigenschaften des Mehles im Backprozeß; sie äußert sich in der Bildung homogener, plastischer, gut aufarbeitungsfähiger Teige, in flottem Gärverlauf, gutem Lockerungsvermögen und in der einwandfreien Ausbildung der Kruste und Krume am fertigen Gebäck. Ein solches Verhalten der Mehle kann naturgemäß auch nur im Backversuch festgestellt werden; der Backversuch ist somit das einzige und endgültige Hilfsmittel zur Feststellung der Backfähigkeit. Der Backversuch muß der Arbeitsweise der Praxis möglichst angepaßt sein; er stellt lediglich ein exaktes Backen dar, bei dem, je nach der Fragestellung, diese oder jene Phase des Backprozesses veränderlich gestaltet wird. Schon seit langem ist man bemüht, aus den analytischen Daten der Mehlbestandteile Backfähigkeitsmerkmale für die einzelnen Mehle abzuleiten, um den umständlichen Backversuch zu erübrigen. Man erhält aber nur Anhaltspunkte, nie bindende Feststellungen.

Am meisten Einfluß zeigt noch das Klebereiweiß. Der Kleber bestimmt — weniger nach Menge als nach Art — die Plastizität des Teiges, d. h. die für die gute Ausgestaltung des Brotes wichtigste Eigenschaft; einem festen, widerstandsfähigen, elastischen, guten Zusammenhang zeigenden Kleber entsprechen zähe, nachquellende Teige; ein Mehl mit weichem, unelastischem Kleber gibt nachlassende feuchte Teige. Der Klebergehalt erscheint dabei von nachgeordneter Bedeutung. Bei der Korn- und Mehlbewertung im allgemeinen wird aber dem Proteingehalt mit gutem Erfolg Beachtung geschenkt. Versuchsergebnisse und praktische Erfahrung lassen sich hier nicht ganz in Übereinstimmung bringen. — Von den anderen Mehlbestandteilen hat keiner einen solchen Einfluß auf das Verhalten des Mehles im Backprozeß, daß er direkt zur Backfähigkeitsbewertung dienen könnte. Dagegen ist fast bei allen Mehlbestandteilen die jeweilige Zustandsform der Substanz als brauchbares Orientierungsmittel für den inneren (physiologischen) Zustand des Mehles und damit auch für seine technische Eignung erkannt, und die ganze neuere physikalisch-chemische Methodik ist der Ermittlung der Stofformen auch bei Getreide und Mehl dienstbar gemacht. Beim Eiweiß können festgestellt werden:

- die physikalischen Eigenschaften (Farbe, Konsistenz, Dehnbarkeit, Elastizität);
- die Viscosität (z. B. $\frac{\text{Viscositätsfaktor} \times \text{Kleber}}{\text{Gebäckvolum}}$);
- die Gewichts- und Volumänderung in verschiedenen Medien;
- die Widerstandsfähigkeit gegen Gärungsprodukte (Hefeenzym, Kohlensäure);
- die Viscosität des löslichen Eiweißes;
- die refraktometrischen Konstanten;
- die chemische Konstitution (Alkohollöslichkeit, Aminosäurebestimmung).

Beim Kohlenhydrat können ermittelt werden:

- der Quellungs- und Verkleisterungsverlauf der Stärke;
- die verschiedenen Stärkekomplexe (Amylose, Amylopektin, lösliche Stärke);
- die löslichen Kohlenhydrate verschiedener Kondensationsstufe;
- die enzymatische Kraft (Diastase).

Bei den Mineralstoffen ist die Art der Bindung an die organische Substanz wichtig. (Leitfähigkeitsmessung, Phosphorsäurebestimmung.)

Ganz allgemein ist die Säurigkeit des Mehles sowohl als Wasserstoffionenkonzentration wie als Titrationssäure bestimmt wichtig.

Alle diese Methoden können von Fall zu Fall wichtige Auskunft über die Backfähigkeit geben; absolute Werte liefern sie nicht.

Ohne Backversuch ist somit eine schlüssige Bewertung des Mehles nicht möglich. Die Bedingung lautet: Ein gut backfähiges Mehl muß sich einwandfrei verarbeiten, wenigstens ausreichende Teig- und Brotausbeuten und ein in Krume und Kruste fehlerloses Gebäck ergeben.

Hinsichtlich der Aufarbeitung gibt es weder Meßmethoden noch Grenzwerte. Haupterfordernis ist, daß die Teige nicht feucht und klebrig, sondern trocken und elastisch sind und im Verlauf der Gärung genügend plastisch werden. Man prüft dies durch Abgreifen der Teige. Es gibt aber auch Apparaturen zur Messung der Teigkonsistenz. Hinsichtlich der Ausbeuten gelten folgende Standards: *a)* Weizenmehl: Teigausbeute 160, Brotausbeute 135 (Großbrot), 125 (Kleingebäck), Volumausbeute 250 cm^3 aus 100 *g* Teig, 400 cm^3 aus 100 *g* Mehl; *b)* Roggenmehl: Teigausbeute 150, Brotausbeute 133, Volumausbeute 200 cm^3 auf 100 *g* Teig, 300 cm^3 auf 100 *g* Mehl. Hinsichtlich der Gebäckbeschaffenheit: Volumfaktor × Porenfaktor = Backzahl (NEUMANN), bei Weizenmehl wenigstens 75, gut = 100, höchst etwa 150.

Auch die Ursachen guter Backfähigkeit des Mehles sind unaufgeklärt. Man weiß, daß Boden, Kulturmethode und Düngung des Getreides keinen unmittelbaren Einfluß haben, daß Klima und Witterung einerseits, die Sorte andererseits entscheidend sind. Bald überwiegt der eine, bald der andere Faktor. Fast in allen Kulturländern ist man damit beschäftigt, den Umfang dieser Einflüsse experimentell festzustellen, da die Beziehung Sorte/Backfähigkeit von höchster wirtschaftlicher Bedeutung ist. Es scheinen sich hoher Ertrag und gute Backfähigkeit nicht oder nur schwer miteinander vereinigen zu lassen. Aber es steht noch manche Aufklärung aus.

Man hat schon immer versucht, die Backfähigkeit des Getreides und Mehles zu beeinflussen, künstlich zu heben. Bekannt ist, daß das Getreide als lebensfähiger Organismus bei seiner Aufbewahrung Veränderungen unterliegt. Bei gesunder, trockener und luftiger Lagerung nimmt die Backfähigkeit des Kornes im allgemeinen zu. Umgekehrt kann aber auch die begrenzte Zufuhr von Feuchtigkeit, z. B. bei sehr trockenem und hartem Weizen, vorteilhafte Umsetzungen hervorrufen, wobei es zur stärkeren und leichteren Hydratation des Klebereiweißes kommt, was häufig erwünscht sein kann.

Trocknung und Feuchtbehandlung von Korn, Mehl oder Vermahlungszwischenprodukten spielen daher eine große Rolle bei der Backfähigkeitsregulierung. Auch die Anwendung hoher und niedriger Temperaturen hat man einzuführen versucht. Erhitztes Mehl verliert schließlich die Backfähigkeit, kann aber in anteiliger Verwendung bestimmte Wirkungen hervorrufen. Kältewirkung scheint die Kondensationen der Eiweißstoffe im Sinne der Komplexbildung zu fördern. — Man hat weiter feststellen können, daß durch Zufuhr enzymatischer Stoffe, also z. B. gemälzten Getreides oder diastatischer Malzextrakte, die Backfähigkeit bisweilen erheblich gesteigert werden kann. Dabei zeigt sich, daß gerade Mehle mit festem, widerstandsfähigem Kleber auf die diastatische Wirkung sehr gut reagieren, weichklebrige Mehle dagegen für solche Zusätze meist unempfänglich sind. Die gute Backfähigkeit scheint somit geknüpft zu sein an das Vorhandensein hochmolekularer, also quellfähiger Kornbestandteile einerseits, an die gleichzeitige Gegenwart einer bestimmten Menge abbauender Enzyme andererseits. Sehr lange Gärungen der Teige wirken übrigens in ähnlicher Weise bei den starken Mehlen vorteilhaft, bei den schwachen Mehlen ungünstig. Ebenso kann die Feuchtbehandlung des Mehles oder der grießartigen Zwischenprodukte die Backfähigkeit beeinflussen. Alle diese Erfahrungen haben eine praktische Ausnutzung erfahren. Diastatische Backhilfsmittel (Bd. **III**, 653) — Malzextrakt (Diamalt), Malzmehle — werden in Mühle und Bäckerei zur Verbesserung der Backfähigkeit mit Vorteil angewendet, die Feuchtbehandlung des Kornes bei der Getreidewäscherei und die Feuchtbehandlung der Mehle in besonderem Verfahren (THOMAS-HUMPHRIES) sind der Praxis wohlbekannt. Auch die Beeinflussung der Mehlbestandteile durch chemische Stoffe, Säuren, saure und neutrale Salze ist versucht worden. Die Chemikalien, als Backhilfsmittel, haben in jüngster Zeit — nach amerikanischem Vorbilde — sogar eine große Verbreitung gefunden; in Deutschland besonders durch die Arbeiten von K. MOHS.

Die Milch- und Essigsäure als natürliche Gärungsprodukte, das Kochsalz als Würzstoff und die Calciumsalze als Bestandteile des harten Wassers sind in ihren Wirkungen auf den Teig seit langem bekannt und werden, willkürlich oder unwillkürlich, zur Regulierung des Backverlaufes genutzt. Seitdem die kolloidchemischen Vorgänge allgemein bekannt und die Beeinflußbarkeit der kolloiden

Systeme, besonders durch Elektrolyte, eingehender verfolgt sind, ist die Zahl der Hilfsstoffe für die Teig- und Brotbildung größer geworden. Phosphate: Als Gärbeschleuniger können gegebenenfalls alle löslichen und leicht absorbierbaren Phosphate verwendet werden. Kolloidchemisch haben sich nur die Monophosphate der alkalischen Erden (besonders das Calciumsalz) und das Ammoniumphosphat wirksam erwiesen. 0,2–0,4%, auf das Mehl berechnet, erhöhen die Plastizität des Teiges, vermehren die Volumausbeute und bedingen eine feinporige Krume mit gleichmäßig verteilter Masse. Auch das Calciumhypophosphit zeigt sich wirksam. Sulfate: Das Calciumsulfat, der Gips, in Dosen von 0,06 bis 0,1%, setzt die Quellfähigkeit im Sinne stärkerer Wasserbegrenzung herab, was bei den meisten Mehlen mit einem besseren „Halt" des Teiges und einer Verfeinerung der Krume parallel geht (Wirkung harten Wassers). Das Ammonhydrosulfat erhöht umgekehrt die Wassereinlagerung, gibt beweglichere Teige und höhere Volumausbeute. Noch mehr tritt die Wirkung bei den überschwefelsauren Salzen, insbesondere dem Ammoniumpersulfat, hervor; dieses Salz vermag schon in Mengen von 0,01 bis 0,02% eine Vervollkommnung des Gebäckes, in Volumvermehrung und Krumelockerung ausgedrückt, herbeizuführen. – Auch andere Sauerstoffsalze, die Percarbonate, Perborate, hat man angewendet; doch ist der Erfolg hier eingeschränkt. Dagegen zeigen wiederum die Bromate und Jodate (*Schw. P.* 119 700; *Chem. Ztrlbl.* 1927, II, 989) – nicht die Chlorate – eine große und genügend stetige Wirkung. Mengen von 0,004–0,008% bei Bromat und 0,0004–0,0006% bei Jodat sind die gebräuchlichen Konzentrationen. Daß diese Wirkung in der Tat einen deutlichen Eingriff in die Zustandsform der Mehlbestandteile bedeutet, zeigt die negative bis zur Zerstörung der Backfähigkeit gehende Reaktion beim Überschreiten der optimalen Mengen. (Der Nachweis der Sauerstoffsalze im Mehl geschieht durch angesäuerte Jodkaliumlösung [allgemein] und durch alkoholische Benzidinlösung [Persulfat]). Andere sauerstofflabile Substanzen, so die anorganischen und organischen Oxyde und Peroxyde, die man auf ihre Wirkung geprüft hat, zeigen lediglich die bekannte Bleichwirkung infolge des nascierenden Sauerstoffs; eine Beeinflussung des kolloiden Systems Teig ist nicht beobachtet; diese scheint auch an das Auftreten hydrolytischer Vorgänge – etwa durch Säurebildung – gebunden zu sein; jedenfalls wird das Reaktionsmilieu bei allen wirksamen Backfähigkeitsbeeinflussungen nach sauer verschoben (Zunahme der [H.]). – Als Bleichmittel dienen: H_2O_2, Benzoylsuperoxyd (Novadelox, ein Gemisch von 5 Tl. Benzoylsuperoxyd und 15 Tl. Calciumphosphat, ausreichend für 100 000 Tl. Mehl), Stickstoffoxyde aus dem elektrischen Flammenbogen (Bleichverfahren: ALSOP, DOLLINGER), Chlor, Chlor + Nitrosylchlorid (Verfahren: GOLO, wirkt übrigens nicht nur bleichend, sondern auch kolloidchemisch, offenbar infolge HCl-[$HOCl$-]Bildung). Stickstofftrichlorid (Verfahren: AGENE, wirkt wie Chlor). – Ozon und Schwefeldioxyd, die bleichend wirken, haben sich bisher stets nachteilig auf das Verhalten der Mehle gezeigt; vielleicht nicht richtig dosiert (?). – Von anderen chemischen Stoffen sind in jüngster Zeit auch die organischen Säuren, unter denen sich die Dicarbonsäuren (Weinsäure, Malonsäure, Adipinsäure) nicht unwirksam gezeigt haben, zur Regulierung der p_H des Teiges vorgeschlagen worden.

Die Betriebsführung von Mühle und Bäckerei hat durch diese ausgedehnte Anwendung chemischer Hilfsstoffe gegen frühere Zeiten ein ganz anderes Aussehen erhalten.

Brotsorten. Entsprechend der Mannigfaltigkeit der Mehle sind auch die Brotsorten von Gegend zu Gegend verschieden. Je nach Brauch und Gewöhnung der Bevölkerung ist sowohl in der Wahl der Rohstoffe, also der Getreidearten, wie in ihrer Ausmahlung die Grundbedingung für die Brotbeschaffenheit abänderungsfähig. Es kann aber auch durch die Zubereitung der Charakter des Gebäcks bestimmt werden. An Grundformen haben wir folgende Typen:

Das Roggenfeinbrot, ein aus etwa 50%igem Roggenmehl, meist mit erheblichen Weizenmehlzusätzen, von 50–20% schwankend, durch Hefegärung gelockertes Gebäck, vornehmlich auf West- und Süddeutschland beschränkt. Ein sehr mildes, leicht verdauliches, aber meist etwas schwammiges und wenig sättigendes Brot.

Das eigentliche Roggenbrot (Bäckerbrot, Landbrot, Graubrot), aus 65–75%igem Roggenmehl hergestellt und mit Sauerteig gelockert. Ein kleinerer Zusatz von Weizenmehl (bis 10%) wird meist nur aus backtechnischen Gründen vorgenommen. Es ist das eigentliche „Brot" des deutschen Volkes. Kräftig im Geschmack, von kerniger Struktur, sättigend und gut verdaulich.

Das Kommißbrot (Graubrot, Schwarzbrot), ein dem früheren deutschen Soldatenbrot nachgebildetes, aus etwa 80%igem Roggenmehl mit Sauerteig bereitetes Brot in angeschobener Form, also ohne Seitenkrusten. Es ist meist saurer als das vorige und weniger leicht verdaulich. Gut ausgenutzt wird es nur von kräftigen Naturen mit beweglicher Lebensweise.

Das Schwarzbrot (Schrotbrot). Zu seiner Herstellung dient ein aus dem ganzen Korn entweder durch einfache Zerkleinerung bereiteter Getreideschrot oder ein durch häufige Bearbeitung oder durch besondere Eingriffe erzieltes Mehl aus ganzem Korn. Das Brot enthält die Schalenbestandteile des Kornes (oft in recht grober Form) und ist infolgedessen ein schweres, schlecht ausnutzbares, aber von einem Teil der Bevölkerung sehr gern genossenes Gebäck. Es dient nur in manchen Gegenden als Grundlage der Brotnahrung. Meist wird es neben einem leichteren Brot aus helleren Mehlen und aus diätetischen Gründen gegessen.

Beim Weizenbrot hat man vor allem zu unterscheiden zwischen dem Großbrot und dem Kleingebäck. Das Weizengroßbrot wird in Deutschland verhältnismäßig wenig hergestellt und ist auf einige Gegenden Süddeutschlands beschränkt; es enthält meist auch erhebliche Mengen Roggenmehl. Doch findet man das Weizengroßbrot vielfach zu Sonderzwecken bereitet, so zur Röstbrot- (Toast-) Herstellung. Die für das Weizengroßbrot verwendeten Weizenmehle sind meist durchgemahlene, von

0–70 gezogene Mehle. Das Brot wird mit Hefe gelockert, ist großporig, leicht verdaulich, trocknet aber sehr leicht auf und schmeckt dann fade und strohig.

Die weitaus größere Bedeutung hat in Deutschland das Weizenkleingebäck, das in den verschiedensten Formen und Zusammensetzungen, die von Gegend zu Gegend wechseln, bereitet wird. Bei dem Weizenkleingebäck unterscheidet man wiederum das Wassergebäck und das Milchgebäck.

Zu dem Milchgebäck verwendet man fast ausschließlich sehr helle, feine Weizenmehle, die sog. Auszugmehle. Die Bezeichnung ist sehr verschiedenartig: Milchbrötchen, Knüppel, Franzbrötchen, Kaiserbrötchen u. s. w., je nach Form und Überlieferung.

Das Wasserkleingebäck ist die Form des Weizenbrotes, die von der Bevölkerung am meisten verzehrt wird. Die Berliner „Schrippe" und die überall verbreitete „Semmel" sind die charakteristischen Vertreter. Die für dieses Gebäck verwendeten Mehle sind außerordentlich verschieden, je nach den Ansprüchen der Bevölkerung. Immer gebraucht man dazu dunklere Mehle, sog. Semmelmehle. Sie sind entweder durchgemahlen von 0–75 oder hinter den Auszugmehlen gezogen von 30–50, von 30–60 und 70%. Je mehr Auszugmehl vorweggezogen ist, desto dunkler wird das Semmelmehl. Die Handelsbezeichnungen für alle diese Mehle sind nicht einheitlich. Auch ihre Herstellung ist verschieden, je nach dem Absatzgebiet der Mühle für die helleren Mehle. Die Qualitätsbestimmung dieser Mehle bildet daher eine häufige Aufgabe der Mehllaboratorien.

Gebäcke aus dunklerem Weizenmehl, etwa dem Graubrot beim Roggen vergleichbar, gibt es im Handel nicht. Die Weizennachmehle werden leider bisweilen dem Roggenbrot zugefügt, andererseits sind sie ein wertvolles Handelsobjekt für Futterkuchen (Hundekuchen, Geflügelfutter).

Doch wird wie beim Roggen auch beim Weizen ein Schrotbrot in den Handel gebracht, das gewöhnlich mit dem Namen Grahambrot bezeichnet wird, genannt nach einem amerikanischen Vorkämpfer für die Auswertung des ganzes Kornes zur menschlichen Ernährung. Das Weizenschrotbrot wird mit Hefe gelockert; es wird sehr schnell altbacken und läßt dann den Geschmack der Kleieteile stark hervortreten.

Von geringerer und nur mehr lokaler Bedeutung sind Mischbrote, welche andere Getreidemehle als die des Roggens und Weizens enthalten oder denen Mehle anderer Pflanzenorgane zugesetzt sind. So findet man vereinzelt Gerstenmehlzusatz bei Roggenbrot, und in anderen Ländern sind wieder Mais und Reis die entsprechenden Hilfsstoffe. Recht verbreitet ist in Ostdeutschland die Mitverwendung der Kartoffel zum Brot, die in gekochtem Zustande bis zu $^1/_3$ des Brotmehls hinzugenommen wird. Bei dem hohen Wassergehalt der Kartoffel (75%) bedeutet das tatsächlich nur einen Zusatz an Kartoffelmehl von 7–8%. Dieser Kartoffelzusatz stellt nicht nur eine Streckung des Brotmehls, also einen Ersatz des Roggen- und Weizenmehls durch Kartoffel, dar, sondern er hat eine erhebliche technische Bedeutung. Durch das Kochen der Kartoffel, findet eine vollkommene Verkleisterung der Stärke statt. Diese verkleisterte Stärke hält das Wasser begierig fest und trägt somit zur Verteilung der Feuchtigkeit im Brot während des Backprozesses bei. Dadurch bleibt das Brot lange Zeit frisch, was bei dem selteneren Backen in den ländlichen Haushalten von Bedeutung ist.

Andere Mischbrote dienen wohl nur medizinischen Zwecken; sie sind entweder mit nährstoffreichen Substanzen versetzt, um den Nährwert des Brotes zu heben, oder sie erhalten eine erhebliche Eiweißzufuhr, um den Kohlehydratgehalt zu reduzieren (Diabetikergebäcke), wozu in jüngerer Zeit das Sojabohnenmehl empfohlen wird.

Besondere Bedeutung kommt einer Klasse von Sondergebäcken zu, die meist auf Grund von Patentverfahren hergestellt sind, welche die Absicht verfolgen, die in den Schalen des Kornes vorhandenen Nährstoffe besser ausnutzen zu lassen. Das Schalengewebe „aufzuschließen", die Nährstoffe freizulegen und voll verdaulich zu machen, ist das Bestreben der verschiedenen Verfahren, die zu den sog. Vollkornbroten führen. Von den verschiedenen Etappen in dieser Technik sind folgende zunennen: MÈGE-MOURIÈS schlug vor, einerseits die Mehle, andererseits die Nachmehle und Kleie, nachdem sie mit einer Kochsalzlösung behandelt sind, für sich zu verarbeiten. Dadurch sollten die oxydatischen Enzyme unwirksam gemacht werden und die dunkle Verfärbung des kleiehaltigen Teiges und Brotes vermieden werden. Man erhält beim Weizen – auf den sich diese Vorschrift zunächst bezog – tatsächlich ein etwas helleres Gebäck. Für die Bewertung des Gebäcks als Nahrungsmittel hat die Methode keine Bedeutung.

Dann hat der Russe GELINCK ein Verfahren ausgearbeitet, um das ganze, gereinigte Korn in nassem Zustande zu vermahlen und die gewonnene Teigmasse unmittelbar zu verbacken. Sein Verfahren ist in Deutschland auf SIMONS übergegangen, und unter dem Namen Simonsbrot ist das entsprechende Gebäck auch zu einer gewissen Verbreitung gelangt. Das Getreide wird in bekannter Weise gereinigt und dann so lange in kaltem Wasser gewaschen, bis dieses rein abläuft. Das gereinigte Korn wird eingeweicht und mehrere Stunden (6–12) der Quellung überlassen. Vom Wasser befreit, wird es durch eine dem Fleischwolf des Haushalts nachgebildete Teigmühle gepreßt, mit dem Gährungsmittel vermischt und verbacken. Das Simonsbrot ist nicht verdaulicher als andere Schrotbrote. Das Verfahren könnte höchstens als eine Vereinfachung des Mahl- und Backprozesses bezeichnet werden. Dem Simonsbrot nachgebildet ist eine Reihe anderer Sondergebäcke, so das in Süddeutschland eine Zeitlang eingeführte Sanitasbrot.

In jüngster Zeit haben nun GROSS und WITTLER nach einem älteren französischen Patent (SEZILLE) und in Erweiterung der Ideen GELINCK-SIMONS' die Naßvermahlung dadurch vervollkommnet, daß sie das feuchte, weich gewordene Korn durch eine Reihe von Walzen schicken, die durch starke Pressung das Korn zu einem nach wiederholtem Durchgang homogenen Brei zermalmen, der dann nach Zusatz des Gärmittels im üblichen Backprozeß zu Brot verarbeitet wird. Auch das aus diesem Verfahren sich ergebende Gebäck, das Growittbrot, ist ein brauchbares Vollkornbrot. Daß die Verdaulichkeit der Kornbestandteile erhöht wird, trifft nur insoweit zu, als die Feinmahlung des Kornbreies eine Erhöhung der Ausnutzung mit sich bringt.

Für eine Verbesserung des Brotes hat sich dann der Mühlentechniker STEINMETZ eingesetzt, der die äußersten sehr spröden, holzartigen Schalen des Kornes beseitigt wissen will, u. zw. aus technischen, dann aber vornehmlich aus hygienischen Gründen. Die Entfernung der äußersten Schalen will er im Wege einer nassen Schälung erzielen, indem er das nur bis zur Durchfeuchtung der äußeren Schale eingeweichte Korn in besonderen Enthülsungsmaschinen bearbeitet. Das so enthülste Korn sollte dann, wenn nötig nach vorheriger Trocknung, vollständig vermüllert werden. Durch das STEINMETZsche Verfahren gelingt es tatsächlich, die Schälung viel weiter zu treiben als in den üblichen Schälmaschinen der Trockenreinigung, und es ist kein Zweifel, daß, wenn ein Vollkornbrot zur Nahrung verwendet werden soll, der Schrot des nach STEINMETZ geschälten Kornes geeigneter ist als der übliche Getreideschrot. Das STEINMETZ-Brot hat unter den Vollkornbroten viele Anhänger gefunden.

Lediglich durch feinste Vermahlung hat dann KLOPFER ein Vollkornbrot höheren Wertes herzustellen gesucht. Er umgeht den stufenweisen gewöhnlichen Mahlprozeß und zertrümmert das gut gereinigte, möglichst trockene Korn in einem sinngemäß geschalteten System von Schleudermühlen. Er erhält also lediglich einen Feinschrot, der sich in der Tat sehr gut verarbeitet und ein Vollkornbrot einwandfreier Beschaffenheit ergibt. Der Nährwert ist nicht größer als derjenige anderer, gleich fein gemüllerter Getreideschrote, aber die physikalische Beschaffenheit (grießige Form) der KLOPFER-Schrote hat sich für die Beschaffenheit der Brote sehr vorteilhaft erwiesen. Das lange Ausbacken des KLOPFER-Brotes (das übrigens auch einen Teil des Steinmetz-Verfahrens darstellt) macht das Brot besonders wertvoll.

Endlich hat sich der frühere Bonner Hygieniker FINKLER mit der Vollkornbrotfrage beschäftigt. Sein Verfahren zielt dahin, nicht das ganze feuchte Korn, sondern die schwer angreifbare Kleie durch Naßvermahlung in feinsten Zustand überzuführen. Nur durch diese Naßvermahlung glaubt FINKLER die Zertrümmerung der in Frage kommenden nährstoffreichen Wabenzellen herbeiführen und somit die Verdaulichkeit des Schrotbrots erhöhen zu können. Die nach FINKLER naßvermahlene Kleie wird getrocknet und in Feinmehl (Finalmehl, Finklanmehl) übergeführt und dieses dem gewöhnlichen Brotmehle in dem Verhältnis zugesetzt, wie die Kleie im ganzen Korn vorhanden ist, also etwa 25% Kleie, 75% Mehl. In der Praxis ist der verschiedene Feuchtigkeitsgehalt der Komponenten zu berücksichtigen. Da der Kleiebrei bei der Trocknung in eine braune dextrinierte Masse übergeht, so hat das Brot eine dunkle Farbe und eigenartig röstproduktartigen Geschmack. Es ist — wie das nachbenannte Schlüterbrot — ein „feines“ Vollkornbrot und hat dadurch besondere Bedeutung.

TH. SCHLUETER vereinigt schließlich diese Naßvermahlung der Kleie mit einer zuvorigen weitgehenden Feuchtbehandlung, um alle physikalischen und chemischen Angriffsmöglichkeiten gegen die widerstandsfähigen Schalenbestandteile auszunutzen. Die im üblichen Vermahlungsprozesse abfallende Kleie wird mit Wasser angeteigt; der Teig zur enzymatischen Wirkung sich selbst überlassen, dann mit überhitztem Wasserdampfe angedämpft und in dem so vorbereiteten Zustande der Feinvermahlung im Sinne FINKLERs unterworfen; der Feinbrei wird getrocknet und gemahlen. Das erhaltene feine Kleiemehl soll dann in demselben Verhältnisse, in dem die Kleie zu dem zuvor ermüllerten Mehle steht, dem Brotteige zugesetzt werden. Es stellt ein schokoladebraunes, angenehm aromatisch riechendes Mehl dar. Das durch Vermischung von Brotmehl und Schlüterkleie hergestellte Schlüterbrot zeigt die dunkle Farbe des Kleiemehls. In seiner sonstigen technischen Ausbildung gleicht es dem gewöhnlichen Bäckerbrot; denn das feine Kleiemehl bietet der Gebäckausbildung keine Schwierigkeiten. Das Brot gleicht etwa dem Finklerbrot; der Geschmack ist vielleicht noch ausgeprägter.

Das Brot als Nahrungsmittel. Es ist kein Zweifel, daß durch diese vielen Verfahren zur Herstellung eines Vollkornbrots das Interesse für diese Frage im allgemeinen gefördert ist, und da jedes der Gebäcke seinen Anhängerkreis hat, ist dem Schrotbrote an sich eine größere Verbreitung gesichert. Festgestellt muß jedoch werden, daß die an diese Verfahren geknüpften Hoffnungen sich nicht erfüllt haben. Das Vollkornbrot ist nicht das „Volksbrot“ geworden, als welches es propagiert wurde, sondern das kleiefreie oder kleiearme Kernbrot ist noch immer das Hauptnahrungsmittel geblieben. Tatsächlich ist auch durch die vorher erwähnten Verfahren die Absicht, sämtliche Nährstoffe des Kornes der Verdauung zugänglich zu machen, nicht erreicht worden. Das Schwarzbrot ist das schlechter ausnutzbare, wenn auch im Nähr- und Wärmewerte billigere Brot, und eine Zunahme der Ausnutzung des Schrotbrots ließ sich nur da und nur in dem geringen Umfange nachweisen, als die feinere Verteilung der Substanz durch das Herstellungsverfahren gesichert ist.

Für die Beachtung des Schwarzbrotes oder Vollkornbrotes sprechen aber noch besondere spezifische Eigenschaften: zunächst in diätetischer Hinsicht die stärkere Beanspruchung des Verdauungsganges, besonders des Darmes, dann die stärkere Kauarbeit und ihre Wirkung auf die Zähne; vor allem aber der höhere Gehalt an Mineralsubstanz und an Ergänzungsstoffen, den sog. Vitaminen, die zur Vollwertigkeit der Nahrungsmittel notwendig sind. Gegenwärtig gibt der Vitamingehalt der Schwarzbrote zur Empfehlung dieser Brotform besonderen Anlaß. Tatsächlich findet man die im Korn überhaupt vorhandenen Vitamine B und (in geringerer

Menge) A vornehmlich in den die Keimlingssubstanz und Aleuronzellen reichlich enthaltenden Grau- und Schwarzbroten, in denen auch die Mineralstoffe angereichert sind. Diese Mineralstoffanreicherung ist jedoch nach LOEW problematisch, da sich die Relation Kalk/Magnesia im Schwarzbrote zum Nachteile des Kalkes verschiebt; die Vitaminzufuhr, soweit sie durch Brot überhaupt erzielt werden kann, dürfte auch durch weniger schalenhaltige Gebäcke, z. B. durch das „Kernbrot" erfüllt werden. Man wird daher bei aller Würdigung der spezifischen Eigenschaften des Schwarz- und Vollkornbrotes die klassische Bewertungsmethode des Brotes aufrechterhalten, und diese besagt, daß für die Bewertung des Brotes als Nahrungsmittel zunächst die Ausnutzbarkeit in Betracht kommt. Von den Nährstoffen des Brotes sind, wie auch bei anderen Nahrungsmitteln, nur bestimmte Anteile ausnutzbar, u. zw. nimmt die Ausnutzung mit zunehmendem Ausmahlungsgrade ab, d. h. die Nährstoffe der helleren Mehle und Brote werden vollkommener ausgenutzt als diejenigen der dunkleren, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

Brot aus	Ausnutzung in Prozenten (nach R. O. NEUMANN)			
	bei Weizen		bei Roggen	
	Trockensubstanz	Protein	Trockensubstanz	Protein
Mehl 0– 70	95,6	87,1	92,8	76,1
„ 0– 85	89,6	82,2	87,5	68,8
„ 0– 94	86,8	75,0	84,0	61,3
„ 0–100	85,4	74,4	82,9	59,5

Der Verlust an Trockensubstanz, vornehmlich aber an Eiweiß, ist bei den dunkleren Broten also erheblich. Roggenbrot ist dem Weizenbrot in der Gesamtausnutzung nur um 2,5% unterlegen; das ist unbedeutend, entspräche dem Ausnutzungsverlust einer dünnen Brotschnitte auf 1 *kg*, d. h. etwa 2 Tagesportionen Brot. Die Eiweißausnutzung scheint beim Roggen aber doch deutlich geringer zu sein, obschon die Versuche hier nicht genügend beweiskräftig sind, weil nicht ganz gleichwertige Mehle verglichen sind.

Berechnet man für die verschiedenen gebräuchlichen Brotsorten die Wertfaktoren, so ergibt sich folgendes Bild:

Bezeichnung des Brotes, Ausmahlungsgrad des Mehles	Roggenbrot				Weizenbrot (75%iges Semmelmehl)	
	Schwarzbrot 94 oder 100	Graubrot 80 oder 82	Kernbrot 68 oder 70 (übl. Brot)	Feinbrot 50 oder 55	Großbrot	Kleingebäck
Wassergehalt %	42	40	37	35	36	32
Trockensubstanz in 1 *kg*	580	600	630	650	640	680
Rohprotein %	10,5	9,5	8	6,5	11,0	11,0
Verdauungskoeffizient	63	69	76	78	87	87
Verdaul. Protein in 1 *kg*	38	39	38	33	61	65
Kohlenhydrat %	82	85	87	89	65,5	85,5
Verdauungskoeffizient	89	92	97	97	98	98
Verdaul. Kohlenhydrat in 1 *kg*	433	469	532	561	547	581
Nährstoffverhältnis	1:11	1 : 12,0	1 : 14,0	1 : 17	1 : 8,9	1 : 8,9
Wärmeeinheiten in 1 *kg*	1891	2084	2336	2436	2494	2651
Nährwerteinheiten in 1 *kg*	613	664	722	726	852	907

Der Wassergehalt muß bei den einzelnen Brotsorten verschieden hoch eingesetzt werden, weil die dunkleren Mehle stets feuchtere Brote ergeben, und der Verbraucher tatsächlich weniger Brottrockensubstanz in der Gewichtseinheit erhält. Der Wassergehalt bezieht sich auf das krustenhaltige Brot; Schwankungen nach Gebäckgröße, Gebäckform und Backart können den Trockensubstanzgehalt verschieben, wie bei Weizen-Groß- und Kleingebäck ersichtlich.

Die helleren feineren Brotsorten sind den dunkleren gröberen im Nährwert überlegen. In der Gewichtseinheit des Roggenfeinbrotes erhält man mehr Nährwert- und Wärmewerteinheiten als im Graubrot oder gar im Schwarzbrot.

Legt man diese Nährwerte und Wärmewerteinheiten der Geldwertberechnung zugrunde, und berücksichtigt man den zwischen den feineren und gröberen Brotsorten bestehenden Preisunterschied, so ergibt sich folgendes Bild:

Brotsorte		Bei einem Brotpreisverhältnis Kernbrot = 100	Erhält man für 100 Geldwert	
			Nährwerteinheiten	Wärmewerteinheiten
Schwarzbrot	Roggenbrot	79	771	2379
Graubrot	Roggenbrot	79	834	2621
Kernbrot	Roggenbrot	**100**	**722**	**2336**
Feinbrot	Roggenbrot	125	851	1949
Weizenbrot	als Großbrot	132	645	1889
Weizenbrot	„ Kleingebäck	180	504	1472

Oder setzt man wiederum den Geldwert des Roggenkernbrotes = 100 und errechnet man, zu welchem Verhältnis-(Geld-)Wert man dieselben Nährwertmengen in den anderen Gebäcken erhält, so ergibt sich:

		Die 722 Nährwerteinheiten des Kernbrotes kosten	Die 2336 Wärmewerteinheiten des Kernbrotes kosten
Im Schwarzbrot	Roggen	74	78
„ Graubrot	Roggen	69	71
„ Kernbrot	Roggen	100	100
„ Feinbrot	Roggen	155	150
„ Semmelgroßbrot	Weizen	148	163
„ Semmelkleingebäck	Weizen	258	285

Es sind also die Nährstoffe in den dunkleren und gröberen Broten billiger erhältlich als in den Feinbroten. Das feinere und insbesondere das feinste Gebäck ist auch verhältnismäßig, also trotz des höheren Nährwertgehaltes, das teuerste. Ebenso ist das an sich nährwertreichere Weizenbrot erheblich teurer, besonders als Kleingebäck. Man erkennt aber weiterhin, daß der Geldwert des Schwarzbrotes demjenigen des Graubrotes nachsteht. Darnach würde das Schwarzbrot keine Verbilligung der Brotnahrung darstellen: in dem auf 80–82% ausgemahlenen Roggenmehl würde vielmehr die höchste Preiswürdigkeit der Brotnährstoffe erreicht sein.

Brotbedarf und Getreideproduktion. Die hervorragende Eignung des Getreides und seiner Zubereitungen zur menschlichen Ernährung und der wachsende Bedarf an diesen wichtigen Nahrungsmitteln haben dem Getreidebau eine ungeheure Ausdehnung verschafft. Die Welternte an Brotgetreide beträgt etwa 1 Milliarde *dz* Weizen und 470 Million. *dz* Roggen. Davon bringt Europa einschließlich des asiatischen Rußlands und der Türkei etwa 580 Million. *dz* Weizen und 430 Million. *dz* Roggen hervor. Anbauflächen und Ernte verteilen sich in den wichtigsten Ländern, wie folgt:

Länder	Es werden angebaut in Million. *ha*		Es werden geerntet in Million. *dz*	
	Weizen	Roggen	Weizen	Roggen
Rußland[1] (europäisches und asiatisches)	21,40	30,20	210,0	225,0
Vereinigte Staaten von Amerika	17,20	0,65	240,0	8,5
Frankreich	6,80	1,40	82,0	12,0
Italien	4,60	0,14	48,0	1,4
Spanien	3,70	0,75	38,0	8,0
Ungarn	3,70	1,20	50,0	15,0
Deutschland	2,10	6,00	32,0	80,0
Rumänien	1,60	0,16	30,0	2,0
Österreich	1,10	1,70	15,5	27,0
Großbritannien	0,77	0,03	16,0	0,5
Bulgarien	0,83	0,15	16,0	2,5
Serbien	0,31	0,04	3,5	0,2
Belgien	0,17	0,25	3,5	5,0
Schweden	0,08	0,41	1,9	7,0
Niederlande	0,06	0,22	1,5	4,6
Dänemark	0,02	0,27	1,3	6,0
Norwegen	0,005	0,02	0,1	0,3

[1] Die Angaben über Rußland beziehen sich auf die früheren Wirtschaftsverhältnisse. Zur Zeit sind zuverlässige Angaben gar nicht möglich.

Ungefähre Erträge weisen auf in Million. *dz* Weizen:

Ägypten	mit	5
Türkei	„	17
Ostindien	„	100
Canada	„	110
Argentinien	„	60
Chile	„	6
Australien	„	30
Algier	„	12
Japan	„	6

An der Roggenerzeugung sind ferner neben einigen kleinen Ländern die Türkei mit 5, Japan mit 10 Million. *dz* beteiligt.

Wenn man die Bevölkerungszahl der einzelnen Länder und deren Beteiligungsziffer an der Getreideerzeugung gegenüberstellt, so erkennt man, daß diese beiden Größen keineswegs übereinstimmen. Der Austausch von Getreide über andere Länder ist daher zu einem wichtigen Faktor in der Weltwirtschaft geworden, und der Getreidehandel hat eine Ausdehnung und Bedeutung gewonnen, die ihn in jedem Lande eine besonders wichtige Stellung im Wirtschaftsleben einnehmen lassen. Auf dem Getreidemarkt unterscheidet man Ausfuhr- und Einfuhrländer. Unter jenen sind fast alle überseeischen Länder zu finden. In Europa hatte früher nur Rußland mit seinen ungeheuren Getreideernten eine Getreideausfuhr aufzuweisen. Heute ist es noch weit von einer geregelten Ausfuhr entfernt. Nordamerika (U. S. A.), das früher mit etwa 180 Million. Bushel Export ein führender Getreideversorger der Einfuhrländer war, bleibt hinter Canada (etwa 300 – 400 Million. Bushel Ausfuhr), Argentinien (etwa 150 Million. Bushel Ausfuhr), Australien (etwa 75 – 100 Million. Bushel Ausfuhr) erheblich zurück.

Die Deckung des Brotbedarfes in Deutschland ist insofern ein besonders interessantes und volkswirtschaftlich wichtiges Problem, als sich hier qualitative und quantitative Fragen durchkreuzen; u. zw. durch die Unstimmigkeit in der Erzeugung und dem Verbrauch von Roggen und Weizen.

Der Deutsche verbraucht wöchentlich 1240 *g* Roggenmehl und 1250 *g* Weizenmehl.
Aus eigener Ernte verfügbar . . . . 1490 *g* „ „ 720 *g* „

Die Deckung des Roggenbedarfes war stets reichlich gegeben und kann auch jetzt jederzeit von der Landwirtschaft erreicht werden. Die Deckung des Weizenbedarfes ist auch in naher Zukunft nicht zu erwarten. Boden und Klima sind für den Weizenbau nicht geeignet.

Folgende Zusammenstellung, bei der die Zeit vor dem Kriege berücksichtigt ist, gibt ein klares Bild der Lage:

	Brutto-Ernteertrag	Abgang für Aussaat, Verfütterung[1] und gewerbliche Zwecke	Netto-ernte	Ausfuhr	Verarbeitetes Inlands-getreide	Einfuhr	Verarbeitete Gesamt-menge	Verhältnis von Inlands- zu Auslandsgetreide
	Millionen Doppelzentner							
I. Roggen								
1912/13	110,0	42,3	73,7	8,6	65,1	2,8	67,9	95,8 : 4,2
1927/28	68,3	23,5	44,8	2,2	42,6	5,7	48,4	88,0 : 12,0
II. Weizen								
1912/13	43,6	7,3	36,3	3,9	32,4	25,1	57,5	56,3 : 43,7
1927/28	32,8	8,2	24,6	1,4	23,2	25,5	48,7	47,6 : 52,4

[1] Für Verfütterung wurden in der Vorkriegszeit 26% bei Roggen und 8% bei Weizen von dem Ernteertrag abgesetzt. In der Nachkriegszeit schwankte die Verfütterungsquote je nach der Qualität der Ernte zwischen 10 und 20% bei Roggen und 3 – 15% bei Weizen.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die verarbeitete Gesamtmenge noch nicht die Verbrauchsmenge darstellt; denn es ist bei der Vorkriegszeit noch die Mehlausfuhr abzuziehen, die beim Roggen und beim Weizen je etwa 3 Million. *dz* Korn betrug. Jetzt ist die Mehlausfuhr geringfügig und beeinflußt nicht die obige Darstellung. Der gegenwärtige Einfuhrüberschuß an Roggen ist nicht mit Kornmangel zu erklären, sondern aus verkehrs- und backtechnischen Gründen entstanden. Es bleibt somit das starke Manko an Weizen, dessen Einfuhr herabzudrücken Aufgabe der deutschen Landwirtschaft, der getreideverarbeitenden Gewerbe — und vor allem der Bevölkerung ist. Damit erklärt sich die wohlberechtigte Roggenbrotpropaganda in Deutschland!

Literatur: Zeitschriften. Wissenschaftlich-technisch: Ztschr. für d. ges. Getreidewesen; Ztschr. für d. ges. Mühlenwesen; wirtschaftlich-technisch: Der Müller, Die Mühle, Der Müllerbund, Der Brotfabrikant, Deutsche Bäcker- und Konditorzeitung. – Bücher: M. P. NEUMANN, Brotgetreide und Brot. Berlin, Paul Parey. – J. BUCHWALD und M. P. NEUMANN, Arbeiten aus der Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung. Berlin (Eigenverlag). – J. F. HOFFMANN, Das Getreidekorn. Berlin, Paul Parey. – K. MOHS, Mehlchemie. Dresden, Steinkopf. – MAURIZIO, Die Nahrungsmittel aus Getreide. Berlin, Paul Parey. – C. H. BAILEY, The Chemistr. of wheat flour. New York Chem. Catalog Comp. – WM. & W. C. JAGO, The technolog. of bread making Chicago, Bakers Holpers Comp.

M. P. Neumann.

Gifte, gewerbliche, nennt man nach R. FISCHER diejenigen Rohstoffe, Enderzeugnisse, Zwischen- und Abfallprodukte, die bei ihrer Gewinnung, Herstellung und Verwendung im Gewerbebetriebe trotz Beachtung der üblichen Vorsicht in solchen Mengen in den Körper eintreten können, daß sie die Gesundheit des werktätigen Arbeiters auf chemischem Wege gefährden. Die gewerbliche Vergiftung gehört also zu den Berufserkrankungen. Die chemische Industrie und die mit ihr verwandten Gewerbe bieten deshalb am meisten Gelegenheit zur Vergiftung. Waren früher fast ausschließlich die anorganische Rohstoffe verarbeitenden Industrien die Quelle gewerblicher Vergiftungen, so hat deren Umfang mit Aufblühen der Teer-

farbenindustrie eine Erweiterung erfahren. Dauernd werden neue Verbindungen in den Fabrikationsprozeß aufgenommen und damit neue Vergiftungsmöglichkeiten geschaffen. Im gleichen Maße hat aber auch das soziale Empfinden und das Verantwortungsgefühl der Behörden und Unternehmer zugenommen. Die natürliche Folge war, daß man sich dem Studium der gewerblichen Vergiftungen, ihrer Verhinderung und Bekämpfung durch therapeutische und gesetzgeberische Maßnahmen mit ungewöhnlichem Eifer und beträchtlichem Erfolge hingegeben hat.

Nach einer Statistik, die die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie vor dem Weltkriege aufstellte und an der sich 90 der größten Betriebe beteiligten, fielen auf 100 Vollarbeiter nur 0,22 gewerbliche Intoxikationen. Die Statistik wurde 3 Jahre durchgeführt. Die Zahl dieser Erkrankungen ist also so gering, daß sie keinen bemerkbaren Einfluß auf die Gesundheitsverhältnisse der Arbeiterschaft im allgemeinen auszuüben vermag.

Die für die chemische Industrie besonders charakteristischen Unfallursachen bilden Sprengstoffe, feuergefährliche, heiße und ätzende Stoffe und Gase. Im Durchschnitt der letzten 10 Jahre vor dem Weltkriege sind von Unfällen dieser Art 1,8% aller Unfälle und 11,3% aller Todesfälle entschädigt worden, d. i. also zwar nur ein ganz geringer Bruchteil aller zur Entschädigung gelangten Unfälle, aber mehr als $^1/_{10}$ der Gesamttodesfälle umfassend. Zu den Unfällen dieser Art gehören also auch die gewerblichen Vergiftungen.

Beim Verlauf einer Vergiftung unterscheidet man 3 Phasen: 1. die Inkubations- oder Latenzzeit, die zwischen dem Moment der Giftaufnahme und dem Ausbrechen der ersten Symptome liegt und je nach der Länge dieser Zeit eine akute, subakute und chronische Vergiftung erzeugt; 2. die Ausbrechungszeit, in der die Folgen der Vergiftung zutage treten; 3. die Ausgangszeit, in der sie zum Abschluß kommt durch Tod, dauerndes Siechtum oder Genesung.

Die Wirkung eines Giftes setzt sich aus chemischen Reaktionen und physikalischen Vorgängen (Lösung, Absorption, Quellung, Diffusion) zusammen. Letztere können für sich allein schon schädigen oder Voraussetzung und Einleitung der chemischen Wirkung sein.

Wir unterscheiden akute Schädigungen bei einmaliger forcierter Einwirkung eines Giftes und chronische Schädigungen, die sich im Laufe einer längeren Arbeitsperiode im Giftbetriebe schleichend entwickeln. In beiden Fällen ist Heilung möglich. Vielfach bleiben aber Nachkrankheiten zurück, die die Arbeitsfähigkeit und Lebensfreude beeinträchtigen. Außerdem tritt oft neben der direkten Giftwirkung, sei sie akut oder chronisch, eine indirekte Körperschädigung ein, indem seine Widerstandsfähigkeit gegen Schädigungen aller Art, namentlich auch die natürliche Immunität gegen bakterielle Erkrankungen, herabgesetzt wird. Schwefeldioxyd wirkt z. B. derart.

Man hat die akuten Vergiftungen zu den Unfällen, die chronischen zu den Gewerbekrankheiten gerechnet. Diese Unterscheidung ist weder vom medizinischen noch vom rechtlichen Standpunkte aus zu begründen.

Die Wirkungsweise der Gifte ist eine lokale oder eine entfernte. Im ersten Falle treten die Erscheinungen am Applikationsort auf. So verbinden sich Ätzgifte (Säuren, Alkalien, Schwermetallsalze) mit den Proteinen zu lebensunfähigen Gebilden und rufen Nekrose, Gangrän oder Entzündung hervor. Im Gegensatz zu anorganischen Säuren werden organische im Organismus verbrannt. Oxalsäure entzieht den Gewebszellen den Kalk. Unter entfernter Wirkung versteht man Allgemeinerscheinungen (Somnolenz, Kollaps, Fieber), die nach Aufnahme des Giftes in die Blutbahn auftreten, oder Erkrankungen anderer Organe, z. B. des Dickdarmes nach Quecksilbereingaben. Im Grunde genommen, ist auch letztere Wirkung eine lokale, hervorgerufen durch das überall zirkulierende vergiftete Blut. In beiden Fällen kann eine Substanz als Protoplasmagift auftreten, d. h. das lebende Protoplasma schädigen, ja töten, ohne es äußerlich direkt erkennbar zu verändern (Arsen, Phosphor, Antimon, Quecksilber, Blei). Viele Gifte schädigen das Zentralnervensystem (Blei, Arsen, Strychnin), andere besonders das Blut (Anilin, Nitrobenzol, Pikrinsäure).

Lewin teilt nach der Wirkungsweise, im wesentlichen obigen Ausführungen entsprechend, die gewerblichen Gifte in 4 Gruppen ein. *a)* Entzündungs- bzw. Ätzgifte. Sie zerstören das Eiweiß

der Gewebe in irgendeinem Grade oder entzünden oder reizen das Gewebe, ohne es sichtbarlich zu verändern. *b)* Stoffwechselgifte. Sie veranlassen innerhalb einer Gruppe von Körperorganen Ernährungsstörungen. *c)* Nervengifte. Sie wirken, abhängig von ihrer spezifischen Eigenart, an Nervengebilden, im Gehirn, im Rückenmark, im Herzen, in den Sinnesorganen oder an der Körperperipherie lähmend oder erregend. *d)* Blutgifte. Sie ändern durch chemische Einwirkung die Blutfarbe sichtbar, lassen bei geeigneter Untersuchung mit einem Spektralapparat abnorme Absorptionslinien erkennen oder verändern, mikroskopisch erkennbar, die Elementarbestandteile des Blutes.

Häufig treten kombinierte Vergiftungen ein. Mehrere Gifte brauchen sich in ihrer Wirkung nicht einfach zu addieren, sondern können oft eigenartige Reaktionen auslösen und auch gesteigerte Wirkung zeigen (natürlich auch sich teilweise aufheben). Unreine Stoffe können sich chemisch umsetzen und physikalisch beeinflussen. Menge, Zeit, Dauer, Reihenfolge der Einwirkung, Konzentration können die Wirkung ändern. Geringfügige, nicht wirksame Konzentrationen können so erheblich zur Geltung gelangen. Nach Bürgi bestehen bei kombinierter Wirkung 4 Möglichkeiten. *a)* Die Substanzen bilden einen neuen chemischen Körper mit neuen Eigenschaften. *b)* Die Kombination ändert die Löslichkeit der Komponenten. *c)* Die Durchlässigkeit der Zellmembranen wird geändert. *d)* Die Imprägnierung der Zelle mit der einen Substanz ändert ihre Aufnahmefähigkeit für die andere. Praktisch wichtige Fälle sind z. B. die Giftwirkung des Calciumcyanamids bei gleichzeitigem Alkoholkonsum, die gleichzeitige Vergiftung durch Methylalkohol und Arsenwasserstoff.

Begünstigt werden kombinierte Vergiftungen durch häufigen Arbeiterwechsel, durch die Unkenntnis des Arbeiters, häufig auch des Betriebsleiters, durch Verwendung unreiner oder mangelhaft gereinigter Substanzen, durch Wiederverwendung von schon in anderen Prozessen gebrauchten Stoffen, durch Verwendung von Ersatzstoffen, durch mangelhafte Betriebsverfahren und ihren häufigen Wechsel.

Gifte können fest, flüssig oder gasförmig sein.

Die Aufnahme der Giftstoffe erfolgt: 1. durch Einatmung, 2. durch den Mund in den Verdauungskanal, in dem sie resorbiert werden, 3. durch die unverletzte oder durch Risse oder Wunden beschädigte Oberhaut in die Lymph- oder Blutbahn. Auf dem Wege der Atmung werden vornehmlich gasförmige Gifte aufgenommen. Doch unterliegt es keinem Zweifel, daß auch feinstverteilte Giftpartikel auf der Luftröhrenschleimhaut und in der Lunge zur Resorption gelangen können. Die Aufnahme durch den Verdauungsapparat erfolgt vorwiegend durch verunreinigte Hände, die an den Mund geführt werden, um Feuchtigkeit von den Lippen abzuwischen, oder durch Nahrungs- und Genußmittel, die mit beschmutzten Händen angefaßt werden. Ferner können giftiger Staub, Gase und Dämpfe aus der Luft in die Nase oder den Mund gelangen und mit dem Speichel in den Magen befördert werden. Von der Haut aus können viele Nitro- und Aminoverbindungen der aromatischen Reihe, ferner Blei, Quecksilber und andere Gifte aufgenommen werden, zumal wenn sie im Fett der Hauttalgdrüsen löslich sind. Je größer die betreffende Fläche, je länger und inniger die Einwirkung und je differenter der Stoff ist, umso schneller tritt die Vergiftung ein. Die Struktur der Haut spielt eine wichtige Rolle. Sie ist verschieden nach Dicke, Porengröße, Durchblutung, Schweißbildung. Zur Vergiftung durch die Haut sind im allgemeinen viel geringere Giftmengen nötig als zur Vergiftung durch den Magen-Darm-Kanal und die Luftwege. Auch von der Oberfläche der Schleimhäute aus kann die Giftaufnahme erfolgen, begünstigt durch deren Wärme und Feuchtigkeit sowie die Größe der Oberfläche.

Die Resorption des Giftes ist verschieden. Sie hängt von der Art des Giftes und der Eigenart des befallenen Individuums ab. Nach der Resorption richtet sich die tatsächlich aufgenommene und zur Wirkung gelangte Giftmenge.

Diese ist ferner von der Widerstandskraft des befallenen Organismus abhängig. Letztere ist entweder angeboren oder erworben. Sie kann sich auf den Gesamtorganismus oder nur auf einzelne Organe erstrecken. Das weibliche Geschlecht ist gewerblichen Giften gegenüber weniger widerstandsfähig als das männliche. Die Ursache der individuellen Empfänglichkeit liegt in der Beschaffenheit und dem Funktionieren der Schutzapparate des Organismus sowie in Besonderheiten ihrer morphologischen und chemischen Konstitution begründet. Tritt z. B. an die Stelle der Nasenatmung, welche Staubteilchen filtrierend zurückhält, die Mundatmung, so werden die Respirations- und Verdauungsorgane des Arbeiters gefährdet. Die unverletzte Haut bietet, zumal mit ihrer natürlichen Fettschicht, einen guten Schutz gegen das Eindringen vieler nichtflüchtiger Stoffe. Dieser versagt aber, sobald die

Hornzellen abgestorben sind. Eine große Anzahl flüchtiger Verbindungen (Jod, Guajacol, Anilin, Nitrobenzol) vermag aber auch die normale Haut zu durchdringen. Leute mit zarter Haut wird man also nicht in Betrieben verwenden, in denen hautreizende Stoffe hergestellt oder verarbeitet werden. Auf normale Beschaffenheit der Zähne und des Zahnfleisches wird man in solchen Fabriken besonderes Gewicht legen, in denen diese Körperteile, sei es unmittelbar, sei es durch Vermittlung des Kreislaufs, gefährdet sind (Fabrikation von Säuren, Ätzalkalien, gewissen Phenolen, Chromaten, arseniger Säure, Blei, Phosphor, Quecksilber, Jodpräparaten). Die natürliche Widerstandskraft des Körpers wird naturgemäß durch kräftige Ernährung und geregelte Lebensweise erhöht. Herabgesetzt wird sie durch Alterserscheinungen (Arteriosklerose), durch einseitige Muskelanstrengung — Rechtshänder bekommen Bleilähmung vorzugsweise im rechten, Linkshänder im linken Arm, Feilenhauer im linken Daumen —, durch ungeregelte Lebensführung, durch mangelhafte Ernährung u. a. m. Alle Organkrankheiten steigern die Vergiftungsgefahr. Sie wird ferner durch den Genuß selbst kleiner Mengen Alkohol erhöht. Gifte, die für sich allein zum größten Teil wieder ausgeschieden werden, gelangen durch den Alkohol, in dem sie oft besser als in Wasser löslich sind, in den Säftestrom. Außerdem regt Alkohol die Aufsaugefähigkeit des Magen-Darm-Kanals an, steigert damit die Durchblutung und begünstigt und beschleunigt die Resorption. Schließlich zeigen Alkoholiker infolge ihrer Organschädigungen im allgemeinen höhere Empfindlichkeit, da sich bereits die Wirkungen des einen Giftes im Körper geltend machen.

Eine — meist angeborene — Überempfindlichkeit des Individuums gegen ein Gift nennt man Idiosynkrasie. Angeborene oder erworbene Unterempfindlichkeit des Organismus gegen Gifte nennt man Immunität bzw. Giftfestigkeit.

Zur Bekämpfung der Giftwirkung verfügt der Körper über 3 Maßnahmen: 1. die sofortige Ausscheidung, 2. die Fixierung, 3. die Unschädlichmachung der Gifte.

Die Ausscheidung gelingt umso leichter, je loser die Verbindung des Giftes mit dem Zellgewebe ist. Die Elimination der Gifte kann erfolgen, ohne daß sie zuvor vom Magen-Darm-Kanal aufgesaugt sind — hierher gehört das primäre Erbrechen und der primäre Durchfall, Mittel der Selbsthilfe, die meist sofort ergriffen werden und dann häufig lebensrettend sind — oder nach vorheriger Resorption. Im letzteren Falle erfolgt die Ausscheidung ebenfalls in den Magen-Darm-Kanal (durch Speichel- und Magendrüsen, Galle, Pankreas, Darmdrüsen) und erzeugt sekundäres Erbrechen und Durchfall, oder sie nimmt die Vermittlung von Lunge, Nieren und Haut in Anspruch. Die Lunge scheidet hauptsächlich flüchtige Stoffe aus (Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Chloroform, Äther, Alkohol, Nicotin). Erforderlich ist hierzu, daß die Giftkonzentration in der Außenluft geringer als im Blut ist und daß das Gift noch keine feste Verbindung im Organismus eingegangen ist (Kohlenoxyd zu Kohlenoxyd-Hämoglobin). Die Nieren eliminieren die Mehrzahl der übrigen, ins Blut gelangenden Gifte, wobei mitunter schwere Schädigungen ihrer Epithelzellen eintreten. Die Haut wirkt vermöge ihrer Drüsen (Schweiß-, Talg-, Milchdrüsen).

Die Deponierung und Fixierung der Gifte erfolgt vorzugsweise in der Leber (Metalle, Arsenik, Alkaloide). Der Krankheitsverlauf wird dadurch milder und protrahierter. Im Knochenmark wird Eisen, in der Schilddrüse Jod fixiert, in den Knochen Fluornatrium, Wolfram- und Bariumsalze.

Die Unschädlichmachung der Gifte erfolgt durch ihre Überführung in gepaarte, durchweg weniger giftige Verbindungen. So werden zahlreiche Phenole in gepaarte Schwefelsäuren verwandelt, Chloral, Campher, die Naphthole in Glykuronsäuren, und viele aromatische Säuren an Glykokoll gebunden. Ätzende Säuren werden in die meist weniger giftigen oder ganz unschädlichen Alkalisalze übergeführt; Alkalien werden im Magen durch die Magensäure, im Blute durch Glycerinphosphorsäure, die durch Zerfall von Blutkörperchen entsteht, neutralisiert. Phosphor wird zum Teil durch Oxydation zu Phosphorsäure entgiftet; Sulfide werden zu Sulfaten oxydiert, Chlorsäure zu Chlorid reduziert.

Die Kenntnis der Geschwindigkeit der Giftausscheidung ist von wesentlicher Bedeutung für die zur Bekämpfung der Vergiftung erforderlichen Maßnahmen. Die Schnelligkeit, mit der das Gift eliminiert wird, hängt 1. von seiner Natur, 2. von der des Organismus und 3. von den Veränderungen ab, die es im Körper hervorgebracht hat. Selbst leicht diffusible und flüchtige Stoffe werden nur langsam ausgeschieden, wenn sie mit den Zellbestandteilen Verbindungen eingegangen sind, die der Dissoziierung einen mehr oder weniger großen Widerstand entgegensetzen. Fest gebundene Gifte, wie Eiweißgifte, werden natürlich sehr langsam eliminiert, andere wiederum deshalb, weil sie ihrer kolloidalen Natur wegen die Zellwände nicht zu passieren vermögen. Die langsame Ausscheidung kann zur Kumulation, Giftanhäufung, führen. Wenn man nichttödliche Giftmengen zu wiederholten Malen dem Körper zuführt, so steigert sich die Wirkung jeder einzelnen Gabe, weil die vorherige noch nicht ganz ausgeschieden ist (Arsen, Blei, Phosphor) oder weil die Organveränderungen, die das Gift hervorgebracht hat, nicht rückgängig gemacht werden können.

Entgegengesetzt der Kumulation ist die Giftgewöhnung oder -anpassung. Es tritt durch Wiederholung der Vergiftung keine Verstärkung (Summation), sondern eine Verminderung der Wirkung ein, indem sich der Organismus allmählich an die Vergiftung gewöhnt, so daß die tödliche Maximaldosis immer größer wird. Wahrscheinlich nimmt bei dem Prozeß das Entgiftungsvermögen des Körpers zu. Die Giftgewöhnung kann aber auch auf mangelhafter Resorption oder beschleunigter Exkretion beruhen. Chlor und Ammoniak werden bei wiederholter oder längerer Einwirkung besser vertragen.

Die Erkennung der gewerblichen Vergiftungen stößt zumeist auf große Schwierigkeiten und erfordert eingehendes toxikologisches Wissen und große Erfahrung in der gewerblichen Gesundheitspflege. Leicht ist sie meist für solche Stoffe, welche in geringer Dosis und bei einmaliger Applikation schwere Schädigungen auslösen, schwieriger für viele Verbindungen, welche erst nach lange Zeit fortgesetztem Eindringen in den Körper ihre Wirkung allmählich entfalten. Für die Erkennung der Vergiftung fällt erschwerend ins Gewicht, daß die Menschen, ihrer Disposition entsprechend, verschieden auf dasselbe Gift reagieren, daß es wenige gewerbliche Vergiftungen gibt, die nicht mit ungefähr gleichen Symptomen auch durch ganz andere Ursachen hervorgerufen sein können, und daß schließlich durch gleichzeitige Einwirkung mehrerer Gifte das Krankheitsbild sehr verwickelt werden kann. Auch absichtliche und unabsichtliche Verschleierung des Betriebsprozesses tragen zur Erschwerung der Diagnose bei. Unvertrautheit in toxikologischer Beziehung kann bewirken, daß eine falsche Fährte aufgenommen und die wichtige als belanglos abgelehnt wird. Vielfach begnügt man sich auch mit der Feststellung oder Annahme eines einzelnen Giftes. Beobachtung im Fabrikbetrieb, wissenschaftliche Analyse der einzelnen Vergiftungsfälle und Tier- ev. auch Menschenversuche müssen zusammenwirken, um eine sichere Grundlage der Erkenntnis zu schaffen.

Die Bekämpfung gewerblicher Vergiftungen ist Aufgabe der Gewerbehygiene. Sie hat zu verhindern, daß die Beschäftigung, die dem Arbeiter die Mittel zu seinem und seiner Familie Unterhalt verschafft, seine Gesundheit untergräbt und damit ihm selbst, seiner Familie und dem Staat Schaden bereitet. Der wesentlichste Anteil an der Bekämpfung der Vergiftungen fällt den Fabrikbesitzern und Gewerbetreibenden zu. Vielfach ist allerdings die gesundheitliche Ausgestaltung der Arbeit durch den Betriebsschutz nur für große, kapitalkräftige Betriebe ausführbar. Die Belastung des Arbeitgebers zum Zwecke des Gesundheitsschutzes des Arbeitnehmers wird sich der Leistungsfähigkeit des ersteren anzupassen haben. Blüte der Industrie und Wohlergehen des Arbeiters hängen innerlich zusammen und fallen meist — nicht immer — zusammen. Oftmals kann man die Beobachtung machen, daß die kleineren Unternehmer es an dem erforderlichen Verständnis für die Aufgaben der gewerblichen und sozialen Fürsorge fehlen lassen und, geschweige daß sie freiwillig Lasten auf sich nähmen, vielfach sogar gesetzliche Anforderungen außer acht lassen und sich darauf beschränken, durch möglichst viele Plakate mit Anordnungen und Strafandrohungen die Schutzvorrichtungen zu ersetzen. Dagegen stellen die Betriebe der Großindustrie häufig Musteranstalten vor.

Auch in hygienisch gut geleiteten Fabriken kommt es vor, daß Arbeiter bei der Herstellung neuer Verbindungen durch bisher unbekannte Gifte zu Schaden kommen, eine Gefahr, die man vermeiden kann, wenn man vor der Fabrikation eine eingehende physiologische Untersuchung der am Arbeitsprozeß beteiligten Produkte und Zwischenprodukte vornimmt.

Die Maßnahmen zur Bekämpfung gewerblicher Vergiftungen sind prophylaktischer oder therapeutischer Natur. Vorbeugen ist leichter als Heilen. Die wichtigsten Fürsorgemaßregeln des Unternehmers sind (zumeist nach R. FISCHER):

1. Geeignete bauliche Einrichtungen, dichte Abtrennung gefährlicher Räume, gute Belichtung, gute Möglichkeit zur Reinhaltung der Arbeitsstätte und zu wirksamer Ventilation.
2. Für den besonderen Zweck geeignete, möglichst in allen Teilen dicht schließende Apparaturen.
3. Vorrichtungen zur Abhaltung des Eintritts von Gasen und Staub in Nase und Mund, die darin gipfeln, diese an der Entstehungsstelle abzufangen, abzuleiten (abzusaugen) und in geeigneter Weise unschädlich zu machen oder zu sammeln. Vgl. Entstaubung (Bd. IV, 434) und Entnebelung (Bd. IV, 432).
4. Möglichste Vermeidung der unmittelbaren Berührung mit giftigen oder gesundheitsschädlichen Stoffen bei der Arbeit, beim Transport oder bei der Verpackung.
5. Ausschaltung besonders gefährlicher Arbeitsweisen und Arbeitsstoffe durch Einführung weniger gefährlicher Arbeitsmethoden und Arbeitsstoffe sowie die Verwendung genügend chemisch reiner Arbeitsmaterialien u. s. w.

Die Quecksilbervergiftungen haben stark abgenommen, seitdem man in der Spiegelindustrie dieses Metall durch Silber ersetzt hat. Die Phosphornekrose ist sehr selten geworden, seitdem in den meisten Kulturstaaten das Verbot des weißen Phosphors zur Herstellung von Zündwaren erfolgt ist, Bleivergiftungen werden in dem Maße seltener, wie man diese Farbe durch Lithopone ersetzt, doch

ist ein vollwertiger ungiftiger Ersatz für Bleiweiß noch nicht bekannt. Viele Erkrankungen in Superphosphatfabriken sind in Fortfall gekommen, nachdem man die mechanische Kammerentleerung (Bd. IV, 40) eingeführt hat. Weitere Erkrankungen fallen fort, wenn man flüchtige Dämpfe von Lösungsmitteln aus der Luft wiedergewinnt.

6. Häufigere Belehrung der Arbeiter über die Eigenschaften der gewonnenen, hergestellten, gebrauchten oder sonst sich entwickelnden Giftstoffe, womöglich an der Hand von den Arbeitern auszuhändigenden Merkblättern. Nachdrücklicher Hinweis auf im vorliegenden oder in anderen Betrieben erfolgte Vergiftungsfälle.

7. Aushang von Sicherheitsvorschriften, Warnungstafeln, die zu besonderer Vorsicht mahnen und zur Benutzung der Sicherheitsmaßnahmen auffordern. Sehr wichtig ist das gute Beispiel der Betriebschemiker. Ständige Beaufsichtigung aller gewerblichen Arbeiten durch Sachverständige und verantwortliche Personen.

8. Bereitstellung geeigneter persönlicher Schutzmittel, wie Arbeitsanzüge, Mützen, Handschuhe, Schutzbrillen und als Notbehelf Mund- und Nasenschützer, Atemmasken u. dgl., deren sachgemäße Aufbewahrung und Instandhaltung.

Die Ausbildung der Atemschützer und Industriegasschutzmasken (s. Schutzmasken) hat einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht. Diese Apparate haben Füllstoffe, die alle im Einzelfall vorkommenden Giftgase absorbieren. Längeres Verweilen in der Giftgasatmosphäre gestatten Frischlufthelme und Sauerstoffgeräte.

9. Einrichtung von Bade-, Wasch- und Umkleideräumen, besonderen Speiseräumen, getrennten Garderoben für Straßen- und Arbeitskleider, häufigere gefahrlose Reinigung der letzteren.

10. Maßnahmen gegen Alkoholmißbrauch, unter Umständen völliges Abstinenzgebot. Bereitstellung alkoholfreier Ersatzmittel (Kaffee, Malzkaffee, Milch, Selter, Limonade). Trunksüchtige müssen von allen gefährlichen und verantwortungsvollen Betrieben ausgeschlossen werden, weil sie allen Maßnahmen der persönlichen Hygiene von vornherein kein Verständnis entgegenbringen, nicht jederzeit Herr ihrer Sinne und Kräfte sind und für die Einwirkung gewerblicher Gifte besonders empfänglich sind.

11. Einstellung widerstandsfähiger Arbeitskräfte mit intakten Schutzorganen. Ärztliche Kontrolle der Arbeiter in gefährlichen Betrieben in entsprechenden Zeiträumen, unter Umständen Arbeitswechsel bei zu chronischer Vergiftung Gelegenheit gebenden Verrichtungen. Zahnärztliche Kontrolle.

12. Bereitstellung von Apparaten (z. B. Sauerstoffapparat) und Medikamenten zur ersten ärztlichen Hilfeleistung, Unterweisung von älteren Arbeitern, Vorarbeitern u. s. w. in deren sachgemäßem Gebrauch.

13. Möglichste Verkürzung der Arbeitszeit in gefährlichen Betrieben.

Sache des Arbeiters wird es sein, die Anordnungen sorgfältig zu beachten und von den Schutzvorrichtungen entsprechenden Gebrauch zu machen. Leider sieht man häufig, daß die Arbeiter — genau wie die Chemiker selbst — gegen die Gefahr allmählich abstumpfen und nachlässig in der Benutzung der Vorsichtsmaßregeln werden, zumal wenn der Gebrauch der vorgeschriebenen Apparate (Schutzbrillen, Respiratoren), wie meist, mit gewissen Unbequemlichkeiten verbunden ist. Erst vorkommende Vergiftungen pflegen dann heilsamen Schrecken zu verbreiten und wieder zum Gebrauch der Schutzvorrichtungen anzuspornen. Die Abneigung der Arbeiter gegen Atemschützer ist nicht mehr so groß wie früher, seitdem sie im Kriege erkannt haben, daß nur die Gasmaske im Gaskampf wirksamen Schutz gewährt.

Die therapeutischen Maßnahmen, in ihrer Bedeutung gegen die prophylaktischen und hygienischen zurücktretend, sind natürlich äußerst mannigfaltig und richten sich ganz nach dem betreffenden Vergiftungsfall. Wichtig ist die scharfe Beobachtung und Meldung der ersten Krankheitserscheinungen, die Beachtung von Wunden beim Hantieren mit ätzenden Stoffen und schleunigste Anwendung entsprechender Gegenmittel unter gleichzeitiger Zuziehung eines Arztes. Bei Verätzungen der Körperoberfläche ist es naturgemäß, zunächst das Gift abzuspülen, besser es zu neutralisieren, Säuren durch schwache Alkalien (Soda), Alkalien durch schwache Säuren (Essigsäure). Bei Verätzungen, Verbrühung, Verbrennung wird absoluter Alkohol, unverzüglich angewendet, empfohlen (Freitag, *Melliands Textilber.* 8, 571 [1927]). Die Therapie muß in erster Linie die möglichst rasche Entfernung des aufgenommenen Giftes bzw. seine Entgiftung ins Auge fassen, in zweiter Linie die Wiederherstellung der durch das Gift zerstörten Organfunktionen. Bei akuten Vergiftungen sucht man den Übergang des Giftes von der Applikationsstelle ins Blut zu verhindern. Bei Aufnahme gasförmiger Gifte muß der Erkrankte sofort aus der vergifteten Atmosphäre heraus an die frische Luft gebracht werden. Sistiert die Atmung oder wird sie langsam, so leitet man künstliche Atmung ein oder läßt Sauerstoff inhalieren. Die Sauerstofftherapie ist gegen Blutgifte, besonders gasförmige, meist von sehr gutem Erfolge. Per os genommene Gifte sucht man mit Sonde aus dem Magen zu entfernen oder durch Brechmittel. Zur Entgiftung von Säuren gibt man schwache Alkalien (Magnesiumoxyd), zu der von Alkalien schwache verdünnte Säuren. Eiweißfällende Mittel (Quecksilberchlorid) sucht man durch reichliche

Eiweißzufuhr (Milch, Eier) unschädlich zu machen. Wirkliche Antidota, die die Wirkung der Gifte neutralisieren, gibt es nur für sehr wenige Fälle.

Gewerbeaufsicht ist die Summe der Maßnahmen, welche getroffen sind, um die Durchführung des Arbeiterschutzes durch unmittelbare Aufsicht zu kontrollieren. Sie unterliegt in Deutschland: 1. den ordentlichen Polizeibehörden, 2. den Gewerbeinspektoren und 3. ganz besonders den technischen Aufsichtsbeamten der Berufsgenossenschaften. Die Vorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie Deutschlands stellen ein Buch von fast 400 Druckseiten dar (6. Auflage, Berlin 1916 erschienen). Die Berufsgenossenschaften haben in Deutschland auch die Vorsorge zur Verhütung und Heilung von Berufskrankheiten (bisher nur Berufsunfällen!) zu übernehmen. Die chemische Berufsgenossenschaft entschädigte schon früher freiwillig für gewisse Berufskrankheiten (Blei-, Arsen-, Phosphor-, Quecksilbervergiftung, Blasentumoren der Teerarbeiter), deren Krankheitsbild so charakteristisch ist, daß der Zusammenhang mit der Betriebstätigkeit zweifellos ist. Das Gesetz vom 12. Mai 1925 legt das Hauptgewicht auf die krankheiterzeugenden Stoffe. Es kommen für die chemische Industrie 7 Krankheitsgruppen in Betracht. Außer Blei-, Phosphor-, Arsen- und Quecksilbervergiftungen auch die Schädigungen durch Benzol, Nitro- und Aminobenzole, Schwefelkohlenstoff, Krebs, verursacht durch Ruß-, Teer, Paraffin, Anthracen u. s. w. Auf Einzelheiten der Unfallentschädigung und -versicherung kann hier nicht eingegangen werden.

Für eine Reihe von Betriebsarten ist die Anstellung von Fabriksärzten vorgeschrieben, deren Aufgabe es ist, den Gesundheitszustand neu eintretender Arbeiter zu untersuchen und den aller gefährdeten Arbeiter zu überwachen. Unbedingt notwendig ist, daß die Fabriksärzte von der Fabriksleitung völlig unabhängig sind, daß sie jederzeit das Recht haben, den Gesundheitszustand der Arbeiter zu prüfen und daß sie die Verpflichtung haben, die ihnen bekanntgewordenen Gewerbekrankheiten zur Kenntnis der Gewerbeaufsichts- und Medizinalbeamten zu bringen, damit gewerbehygienische Maßregeln sofort getroffen werden können. Daß sie für ihre besondere Tätigkeit geschult sein müssen, ist selbstverständlich; denn nur dann können sie den einzelnen Fall richtig beurteilen und darüber hinaus ihr Wissen und Können vorbeugenden Zwecken nutzbar machen.

Die „Internationale Vereinigung für gesetzlichen Arbeiterschutz" hat unter anderm auch von Anfang an den Schutz der durch gewerbliche Gifte gefährdeten Arbeiter in ihr Arbeitsprogramm aufgenommen, um einer in diesem Sinne wirksamen Gesetzgebung geeignete Grundlagen zu schaffen. Sie erörterte die Anzeigepflicht für gewerbliche Vergiftungen sowie für die Erzeugung und Verwendung gewerblicher Gifte, die Aufnahme von Krankheitsstatistiken über besonders gefährliche Betriebe, die gewerbehygienische Ausbildung und Schulung der Ärzte, die fachmännische Beaufsichtigung der gesundheitsgefährlichen Betriebe, die Regelung der Arbeitszeiten der Giftarbeiter u. s. w.

Die Behandlung aller dieser Fragen machte es wünschenswert, ein Verzeichnis der wichtigsten gewerblichen Gifte zu besitzen. Ein solches wurde deshalb von TH. SOMMERFELD und R. FISCHER entworfen und wird nachstehend in wesentlich verkürzter Form und in alphabetischer Anordnung gegeben. Unter *a* sind die Industriezweige, in welchen eine Gefährdung durch das betreffende Gift in Frage kommt, aufgezählt, unter *b* die Art der Aufnahme des Giftes in den Organismus, unter *c* die Symptome und der Verlauf der Krankheit und unter *d* die zur Bekämpfung bzw. Verhütung der Vergiftung erforderlichen Maßnahmen. Die Liste ist weit davon entfernt, vollständig zu sein. Sie umfaßt nur die allerwichtigsten Gifte. Zahllose Gifte, die nur selten Anlaß zu Gefahren geben, wie z. B. in Fabriken, welche wissenschaftliche Präparate herstellen, konnten nicht berücksichtigt werden.

Acetaldehyd. *a)* Darstellung aus Holzdestillaten, Alkohol und Acetylen, Verwendung zur Gewinnung von Essigsäure, Alkohol, Paraldehyd, Chinaldin, in der Silberspiegelfabrikation. *b)* Aufnahme durch die Atmungsorgane. *c)* Reizung der Schleimhäute der Nase, des Kehlkopfs, der Luftröhre sowie der Augenbindehaut.

Acridin. *a)* Anthracenfabrikation. *b)* Wirkt in jedem Aggregatzustand. *c)* Reizung und Entzündung von Haut und Schleimhäuten (RUSSIG, *Chemische Ind.* 1902, 432; LEWIN, ebenda 1906, 665; A. JODLBAUER und SALVENDI, Arch. intern. de Pharmacol. 15, 223 [1905]).

Acrolein. *a)* Darstellung aus Glycerin; trockenes Erhitzen von Fetten (Knochenkochereien, Talgschmelzereien, Fabrikation von Seife, Stearin, Wachstuch, Linoleum). *b)* Aufnahme durch Atmungsorgane und Schleimhäute. *c)* Reizung der Luftwege und Augen, Bindehautentzündung, Bronchialkatarrh.

Allylalkohol. *a)* Darstellung aus Glycerin und Holzgeist, *b)* Aufnahme durch Atmungsorgane und Schleimhäute. *c)* Reizung der Schleimhäute der Nase und Augen, Gefäßerweiterung.

Ammoniak. *a)* Gewinnung aus Gaswasser (Leuchtgasfabrikation, Kokereien, Braunkohlenschwelereien), aus Stickstoff, Ammoniaksodafabrikation, verflüssigtes Ammoniak, Fabrikation organischer Farbstoffe. Silberspiegelindustrie, Eisfabrikation, Kühlanlagen. *b)* Aufnahme durch die Atmungsorgane, direkte Einwirkung auf Augenbindehaut und Hornhaut. *c)* Langdauernde Einatmung geringer Mengen erzeugt chronische Bronchialkatarrhe. Akutes Krankheitsbild: Reizung und Entzündung der Atmungsorgane, der Augen, Hustenanfälle, Atemnot, Erstickungsanfälle, Erbrechen, Harnverhaltung. *d)* Entfernung aus der gefährlichen Atmosphäre, künstliche Atmung, faradische Reizung des Phrenicus, Aderlaß, ev. Luftröhrenschnitt. Gegen Krämpfe Chloralhydrat.

Amylacetat. *a)* Verwendung von Zaponlack (Metallwaren- und Bijouteriefabriken), Metallfadenherstellung, Wachstuchfabrikation. *b)* Aufnahme durch die Atmungsorgane. *c)* Nervöse Erscheinungen, Kopfschmerz, Schwindelanfälle, Übelkeit, Herzklopfen („Amylismus").

Amylalkohol. *a)* Darstellung von Fruchtäthern, Amylnitrit, Valeriansäure, Lackfabrikation, rauchloses Pulver, Spritraffinerie. *c)* Blutandrang, Kopfschmerz, Reizung der Luftwege u. s. w. („Amylismus"; s Bd. I, 431)

Anilin, Derivate und Analoga (Toluidine, Xylidine, Diphenylamin, Benzidin, Tolidin, Dimethyl- und Diäthylanilin, Phenylendiamine, Toluylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin, p-Nitranilin, Naphthylamine). *a)* Fabrikation der Basen und Teerfarbstoffe. *b)* Aufnahme durch die Haut, Verdauungsorgane, Atmungsorgane. *c)* Erregungszustände („Anilinpips"), Cyanose, Methämoglobinbildung, jagender Puls, Atemnot bei großer Atemfrequenz, Erlöschen der Reflexe, manchmal Erbrechen, Strangurie, Blutharnen, in den schwersten Fällen plötzliches Umsinken, blaue Lippen, Nase und Ohren, feuchte kalte Haut, kleiner Puls, Tod in komatösem Zustande, Blasentumoren, besonders bei Anilin, Benzidin, Naphthylamin, Anisidin, teils gutartig, teils bösartig (Krebs, Sarkom). Subakute und chronische Vergiftung sind sehr selten. Anämie und Pulsverlangsamung sind Frühsymptome. *d)* Entfernung aus dem Arbeitsraum, Wechsel der Kleidung, Sauerstoffeinatmung, Aderlaß, reichlicher Milchgenuß, ev. Excitantien, kein Alkohol! Zur Früherkennung von Tumoren 4wöchentliche cystoskopische Untersuchung (s. auch Bd. I, 468).

Anilinfarbstoffe s Teerfarbstoffe.

Antimonverbindungen (Antimonoxyd und -trichlorid, Brechweinstein, Goldschwefel). *a)* Gewinnung von Antimonverbindungen und -legierungen (Letternmetall, Stereotypiemetall), Hartblei (Munitionsfabriken), Britannia- und Weißmetall, Umschmelzen von Altmetall, Feuerwerkerei, Vulkanisation von Kautschuk, Baumwollfärberei, Zeugdruck. *b)* In Dampfform durch die Atmungsorgane, in Staubform beim Arbeiten mit Legierungen. *c)* Stark juckende Hautausschläge, Entzündung von Mund. Rachen und Magen, Diarrhöen, Eiweißausscheidung, Entkräftung, Herzschwäche u. s. w. *d)* Ausspülung von Magen und Darm, Darreichung von Gerbstoffen.

Arsenverbindungen (Arsen, arsenige Säure, Arsentrichlorid, SCHEELEsches Grün, Schweinfurtergrün). *a)* Arsenbergwerke, Glasfabrikation, Schrotfabrikation, Tapetenfabrikation, Gerberei, Wachstuchfabrikation, Ausstopferei, Feuerwerkerei, Malerei. *b)* In Gas- und Staubform durch Atmungsorgane, Schleimhäute, Magen- und Darmkanal. *c)* Akute Vergiftung: Schmerzen im Magen und Unterleib, Durchfall, Kräfteverfall, Schwindel, Phantasieren, Bewußtlosigkeit, Tod; mitunter choleraähnliche Erscheinungen. Chronische Vergiftung: Kopfschmerz, Verstimmung, Schlaflosigkeit, gastrische Störungen (Erbrechen, Durchfall, Kräfteverfall), katarrhalische Erscheinungen der Schleimhäute, häufig Hauterkrankungen. In schweren Fällen Störungen des Zentralnervensystems (Lähmungen). *d)* Magenausspülung, Eingabe von Kalkwasser; gegen den Kräfteverfall kalte Übergießungen, Frottierungen, Einspritzung von Äther und Campher. Bei chronischer Vergiftung elektrische Schwitzbäder und elektrische Behandlung, gegen Magen-Darm-Störungen Magnesia und reizlose flüssige Nahrung, bei Lähmungen Jodpräparate und Elektrisieren (s. auch I, 587).

Arsenwasserstoff. *a)* Bei Darstellung von Wasserstoff mittels arsenhaltiger Säuren und Metalle, beim Lösen und Beizen (Fabrikation emaillierter Geschirre, Verzinnen, Verzinken, Verbleien), aus unreinem Ferrosilicium. *b)* Durch die Atmungsorgane. *c)* Erbrechen, Schwindel, Ohrensausen, Ohnmacht, kleiner Puls, bläuliche Verfärbung der Schleimhäute, Harn zeitweise dunkel; nach 24^h Gelbfärbung der Haut, Schwellung von Leber und Milz, Delirien, Tod oder langsame Genesung. *d)* Sauerstoffzufuhr, Aderlaß, alkalische Kochsalzinfusion, Analeptica.

Benzin. *a)* Benzindestillation, chemische Waschanstalten, Wäschereien, Knochenentfettung, Lack-, Firnis-, Kautschukindustrie, Stoffimprägnierung, Putzfedernfabriken, Betrieb von Benzinmotoren. *b)* Durch die Atmungsorgane. *c)* Kopfschmerz, Übelkeit, Erbrechen, Hustenreiz, Herzschwäche, Schlaf, Empfindungslosigkeit, Muskelzucken. *d)* Frische Luft, Excitantien, kalte Übergießungen.

Benzol und Homologe (Toluol, Xylol, Cumol). *a)* Herstellung aus Teer, Verwendung für organische Farbstoffe, Carburieren von Leuchtgas und Wassergas, zum Reinigen und Lösen von Kautschuk, Harzen, Fetten, Alkaloiden, Jod, Phosphor, Schwefel; Motorbetrieb. *b)* Durch die Atmungsorgane und durch die Haut. *c)* Spezifische Affinität zum Zentralnervensystem. Allgemeinwirkung auf das Protoplasma; Arbeiterinnen neigen mehr als Männer zur Vergiftung. Akute Vergiftung: Muskelzuckungen, Krämpfe, Hautfarbe blaß, Lippen frischrot, Blut hellrot, Halluzinationen, Delirien, Bewußtlosigkeit, Tod. Subakute und chronische Vergiftung: Hautblutungen, Anämie, Blutungen aus den Schleimhäuten, fettige Degeneration von Herz, Leber, Nieren. Alkoholiker sind besonders empfindlich. *d)* Frische Luft, Sauerstoffinhalationen.

Blei, Bleilegierungen, Bleifarben. *a)* Verhüttung von Bleierzen und bleihaltigen Erzen, Herstellung und Verwendung von Gegenständen aus Blei und Legierungen (Letternmetall, Schrot) in Schriftgießereien und -setzereien, Klempnereien, Feilenhauereien, Flaschenkapselfabriken, Bleilötereien, Herstellung und Verwendung von Bleifarben und sonstigen Bleiverbindungen (Bleiglätte, Bleiweiß, Bleichromate, Bleizucker, Bleichlorid) in Bleifarbenfabriken, Akkumulatorenfabriken, Maler-, Anstreicher- und Lackierbetrieben, Installationsanlagen für Gas und Wasser, keramischen Industrien, Textilindustrie. *b)* Durch Hautwunden, in Dampf- und Staubform durch die Atmungsorgane, durch die Verdauungsorgane. *c)* In der Regel chronische Form: schleichender Beginn mit Störung des Allgemeinbefindens, Schwächegefühl, Kräfteverfall, Verdauungsstörungen, metallischer Geschmack. Bleisaum (blaugraue Verfärbung des Zahnfleisches); Bleikolik und Verstopfung, Bleiarthralgie (reißende Schmerzen meist der unteren Gliedmaßen), Bleilähmung, der oft Störungen des Empfindungsvermögens vorausgehen, Bleiblindheit, meist schnell vorübergehend, aber auch zu Atrophie des Sehnerven sich entwickelnd. Schweres Hirnleiden (Encephalopathia saturnina), krankhafte Veränderungen der Blutgefäße des Herzens, der Niere, Störungen in der geschlechtlichen Sphäre der Frau (Abort, Frühgeburt). *d)* Aussetzen der Arbeit, bei Bleikolik Morphium, Opiate oder Atropin, Abführmittel, bei Lähmung elektrische Behandlung, Bäder, Massage; kräftige Diät, Jodkalium, ev. schweißtreibende Mittel (vgl. Bd. II, 506; Bleitetraäthyl, Bd. II, 530).

Braunstein s. Manganverbindungen.

Chlor. *a)* Darstellung, Verflüssigung, Chlorkalkfabrikation, organische Chlorverbindungen. Verwendung in Bleichereien, Papierfabriken, Wäschereien, Wassersterilisierung, Entzinnungsanstalten. *b)* In Gasform durch die Atmungsorgane. *c)* Akute Vergiftung: Erkrankung der Haut (Brennen, Knötchen- und Blasenbildung) und der Schleimhäute (Augentränen, Husten, Atemnot, Bronchialkatarrh). Unbezwinglicher Hustenreiz, Stimmritzenkrampf, Atemnot, Cyanose, kleiner Puls, Tod. Chronische Vergiftung: Magenkatarrh, Sodbrennen, Katarrh der Atmungswege, Schwindel und Kopfweh, Schlaflosigkeit, Abmagerung (RAMBOUSEK, Die schädlichen Gase in gewerblichen Betrieben, Wien 1902). Chloracne (bei der elektrolytischen Herstellung des Chlors durch gechlorte Kohlenwasserstoffe entstehend); entzündlicher Prozeß der Hautdrüsen (BETTMANN, *Dtsch. med. Wchschr.* **1901**, Nr. 17; LEHMANN, *Arch. Hygiene* **46**, 322). *d)* Frische Luft, Einatmen von Amylnitrit, ev. künstliche Atmung, Excitantien, gegen Hustenreiz Morphium. Vgl. Bd. **III**, 205; sog. Chloracne, Bd. **III**, 209.

Chlorkalk. *a)* Darstellung und Verwendung zum Chlorieren, zur Desinfektion, zur Darstellung von Chloroform, zum Bleichen. *b)* Einatmung von Chlor (s. d.), unmittelbare Einwirkung auf die Haut. *c)* Hustenreiz, Entzündung der Luftwege, Bronchitis, Asthma, Reizung der Augenbindehaut, heiße Haut, Hautausschläge, Brandwunden.

Chromverbindungen (Chromsäureanhydrid, Chromate, Bichromate, Chromfarben: Chromgelb, -orange, -rot, -grün). *a)* Herstellung von Chrompräparaten, Chromfarben, Hektographenmasse. Verwendung in Photographie, Oxydationsmittel in der Teerfarbenindustrie, Fabrikation von Zündhölzern, Tauchbatterien, Verwendung in Färberei, Zeugdruckerei, Gerberei. *b)* Einwirkung auf Haut und Schleimhäute, in Staubform durch die Atmungsorgane. *c)* Geschwüre auf Haut und Schleimhäuten (Durchlöcherung der Nasenscheidewand), Ekzeme, Reizung der Augenbindehaut; chronischer Bronchialkatarrh. *d)* Sorgfältige Beachtung und Verbindung auch geringfügiger Hautverletzungen (LEHMANN, Bedeutung der Chromate für die Gesundheit der Arbeiter, 1914). Vgl. Bd. **III**, 388, 414.

Cyanverbindungen (Dicyan, Blausäure, Cyankalium, Cyannatrium, Rhodankalium, Calciumcyanamid). *a)* Darstellung von Cyanverbindungen, Goldgewinnung, Galvanoplastik, Galvanostegie, Schlempevergasung, Gasanstalten, Färberei, Druckerei, photographische Anstalten. *b)* In Gasform durch die Atmungsorgane, per os. *c)* Schwindel, Kopfschmerz, Blutandrang, Herzklopfen, Übelkeit (dyspnoëtisches Stadium). Krämpfe bei Verlust des Bewußtseins, Aussetzung der Atmung, Verlangsamung der Herztätigkeit, bläuliche Verfärbung der Haut, Erniedrigung der Körperwärme, Bewußtlosigkeit, Tod (Krampfstadium und asphyktisches Stadium). *d)* Frische Luft, künstliche Atmung, Sauerstoffzufuhr, Einspritzung von Äther oder Campher. Brechmittel, Magenausspülung, Eingabe einer Mischung von Ferrosulfat, Magnesia und Pottasche (C. J. MARTIN und R. A. O'BRIEN, *Chem.-Ztg.* **27**, 229 [1903]) oder Wasserstoffsuperoxyd oder Oxantin (Dioxyaceton) (*Chemische Ind.* **1929**, Nr. 27, Beilage S. 30) bei Blausäure. Gegen Krämpfe Morphiuminjektion.

Dimethylsulfat. *a)* Darstellung und Verwendung zum Methylieren von Aminen, Phenolen u. s. w. *b)* Durch Atmungsorgane und Haut. *c)* Wirkung s. Bd. **I**, 238. *d)* Einatmen von Ammoniak; Hautwaschung mit verdünntem Ammoniak.

Fluorwasserstoff. *a)* Darstellung, Verwendung in Glasfabriken, Glasätzereien, in der Tonindustrie, Darstellung von Antimonfluoriden, entsteht beim Aufschließen von Phosphaten. *b)* Durch die Atmungsorgane, unmittelbare Einwirkung auf Haut und Schleimhäute. *c)* Reizung der Augen, Bronchialkatarrh, schmerzhafte Geschwüre und Verätzungen auf Schleimhäuten und Epidermis.

Formaldehyd. *a)* Darstellung und Verwendung zur Desinfektion und Herstellung organischer Verbindungen (Teerfarbenindustrie). *b)* In Dampfform durch die Atmungsorgane. *c)* Reizung von Haut und Schleimhäuten. *d)* Desinfizierte Räume mit Ammoniak behandeln und lüften.

Kohlenoxyd (Kohlendunst, Leuchtgas, Wassergas, Generatorgas). *a)* Entsteht bei fehlerhafter Anlage oder Bedienung von Feuerungsanlagen, Gewinnung von Industriegas, in Bergwerken, (Minenkrankheit), Kohlengruben, Hochöfen; Gasreinigung, Kokereien, Schmelzhütten, Kalk- und Ziegelöfen, Klempnereien, Gasmaschinen, Kohlenbecken zum Austrocknen von Neubauten. *b)* Durch die Atmungsorgane. *c)* Akute Vergiftung: Steigerung, dann Sinken des Blutdrucks, hellrote Verfärbung des Blutes (Kohlenoxydhämoglobin). Störungen des Allgemeinbefindens: Kopfschmerzen, Schwindel, Ohrensausen, Übelkeit, in schweren Fällen: bläuliche Verfärbung der Haut, röchelndes Atmen, Lähmungserscheinungen, Störungen des Empfindungs- und Bewegungsvermögens. Chronische Vergiftung: Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeit, Anämie, Herzklopfen, Schlaflosigkeit, allgemeine Schwäche. *d)* Frische Luft, Sauerstoffatmung, Einspritzung von Äther, Campher, kalte Begießungen, Frottierung, schwarzer Kaffee.

Kohlendioxyd. *a)* Entstehung in Bergwerken, Kalk-, Ziegelöfen, Dolomitbrennereien, Lohgruben, Zuckerfabriken (Saturationsgefäßen), Mineralwasserfabriken, Branntweinbrennereien, Preßhefefabriken, Bierbrauereien (Gärräume), Weinkellereien. *b)* Durch Einatmung. *c)* Größere Mengen führen Tod durch Erstickung herbei; geringe Mengen erzeugen Benommenheit, Schwindel, Ohrensausen, Störung der Respiration, Verlust des Bewußtseins und der Bewegungsfähigkeit. *d)* Frische Luft, künstliche Atmung, Sauerstoffeinatmung, kalte Übergießungen, Hautreize, Analeptica.

Manganverbindungen. *a)* Mahlen von Braunstein, Chlorgewinnung nach WELDON, Kaliumpermanganat, Manganbraun, Glashütten. *b)* Durch Einatmung als Staub. *c)* Schwäche, Speichelfluß, Sprachstörungen, Zwangslachen und -weinen, Kribbeln in Armen und Beinen („Manganismus"). *d)* Elektrische Behandlung, Massage, Hydrotherapie.

Methylalkohol. *a)* Holzdestillation, Verwendung zur Herstellung von Firnissen, Lacken, Polituren, Parfüms, Denaturieren von Spiritus, Darstellung von Teerfarbstoffen und Zwischenprodukten. *b)* Aufnahme durch Atmungsorgane und Verdauungsorgane. *c)* Kopfweh, Erbrechen, Ohrensausen, Muskelschwäche, Delirien, Entzündung des Rachens und der Luftwege, Erkrankung der Augenbindehaut, der Netzhaut, des Sehnerven (oft Erblindung). Tod durch Atmungslähmung.

Naphthalin. *a)* Leuchtgasfabrikation, Steinkohlenteerverarbeitung, Farbstoffzwischenprodukte. *b)* Einatmung, äußere Einwirkung. *c)* Katarrhe der Schleimhäute, Hautentzündungen, Ekzeme. Wenig gefährlich.

Nicotin. *a)* Tabakfabrikation, Schädlingsbekämpfungsmittel. *b)* Einatmung, Kauen von Tabakblättern. *c)* Katarrh der Bindehaut, der Luftwege, Herzklopfen, Kopfschmerz, Neigung zu Abort.

Nickelsalze. *a)* Vernicklungsanstalten. *b)* Aufnahme durch die Haut. *c)* Ekzematische Hautentzündung („Nickelkrätze") mit Jucken, Brennen, Bläschenbildung. Individuell sehr verschieden. *d)* Einfetten der Haut mit Vaselin oder Creme.

Nickeltetracarbonyl. *a)* Nickelextraktion. *b)* Einatmung. *c)* Atmungsbeschwerden, Asthma, Cyanose, Erbrechen, Verdauungsstörungen. *d)* Sauerstoff, künstliche Atmung.

Nitrobenzol, Homologa und Analoga (Nitrotoluole, Nitroxylole, Dinitrobenzol, Trinitrotoluol, Dinitrochlorbenzol, Nitrophenole, Nitronaphthalin, s. auch Pikrinsäure). *a)* Teerfarbenindustrie (Zwischenprodukte), Sprengstoffabriken, Parfümerien, Seifenfabriken, Arzneimittelgewinnung. *b)* Aufnahme durch die Haut, die Atmungs- und Verdauungsorgane. *c)* Die Verbindungen sind umso giftiger, je mehr Nitrogruppen sie enthalten. Das in größtem Maßstabe erzeugte Dinitrobenzol zeitigt die meisten Vergiftungen. Eintritt von Chlor in das Molekül steigert die Giftigkeit. Akute schwere Vergiftung: Angstgefühl, Störungen der Empfindung, Ohrensausen, Störungen der Koordination, Erhöhung der Reflexerregbarkeit, erst Krämpfe, dann Lähmungserscheinungen, Geruch der Atemluft nach bitteren Mandeln. Ikterische Hautfärbung, Sehstörungen, Blut zähflüssig, braun bis tief dunkel. *d)* Sauerstoffinhalation, künstliche Atmung, ev. Aderlaß, alkoholfreie Excitantien. Abstinenzgebot (BRAT, *Dtsch. med. Wchschr.* **1901**, Nr. 19, 20). Vgl. *Chem.-Ztg. Repert.* **1917**, 338. Vgl. Bd. **II**, 274.

Nitroglycerin. *a)* Herstellung; Darstellung von Dynamit, Sprenggelatine u. s. w. *b)* Aufnahme durch Atmungsorgane, unverletzte Haut, Hautwunden, Schleimhäute. *c)* Kopfschmerzen, Ohnmacht, Schwindel, Übelkeit, Kolik, Lähmungserscheinungen, Verlangsamung der Herztätigkeit und Atmung, Cyanose. Bei der Verarbeitung des Dynamits: Geschwüre und Ekzeme an den Händen. *d)* Vermeidung jeglicher Berührung.

Nitrose Gase. *a)* Bei Einwirkung von Salpetersäure auf viele Metalle und organische Verbindungen bei der Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak, bei Arbeiten mit Nitraten und Nitriten. Metallbeizen und Metallbrennen, Galvanotechnik. Nitrierarbeit in chemischen und Sprengstoffabriken (Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Nitrocellulose, Nitrostärke, Schießbaumwolle, Kollodiumwolle, Knallquecksilber, Schwefelsäurefabrikation, Thor- und Cerpräparate, Kupferstecherei, Färberei, Druckerei. *b)* Durch die Atmungsorgane. *c)* Empfindlichkeit sehr schwankend; fahle Gesichtsfarbe und chronische Bronchialkatarrhe gewöhnliche Folge dauernder Einatmung. Häufig treten Beschwerden erst 6—8^h nach der Vergiftung ein. Reizerscheinungen in den Luftwegen, krampfartiger Husten, Atemnot, Angstgefühl, kalter Schweiß, Verfärbung, Bewußtsein erst klar, dann getrübt, Harn enthält Blutfarbstoff und Eiweiß, Tod durch Lungenödem. *d)* Frische Luft, bestes Mittel Sauerstoffzuführung, ev. Aderlaß und Kochsalzinfusion.

Oxalsäure. *a)* Fabrikation, Putzen von Metallen, Verwendung in Färbereien, Wäschereien, Strohhutfabriken und -flechtereien. *b)* In Staubform durch Atmungsorgane. *c)* Bläuliche Verfärbung der Nägel, Blutstauung in den Händen, Verätzungen der Schleimhäute der Speiseröhre, des Magens, Darmes; Herzschwäche, Krämpfe.

Petroleum. *a)* Leuchtölgewinnung, Möbelpoliererei. *b)* In Dampfform durch die Atmungsorgane, unmittelbare Einwirkung auf die Haut. *c)* Vergiftung rauschartig, Schreien, Taumeln, langer Schlaf, in schweren Fällen Bewußtlosigkeit, blaue Verfärbung des Gesichts, stierer Blick, verengte Pupillen, Asphyxie. Chronische Vergiftung, ähnlich wie bei Benzin. Langwierige Hautentzündungen in Form von Acne, Paraffinkrebs. *d)* Frische Luft, bei Kollaps laues Bad und kalte Übergießungen, subcutan Campheröl.

Phenol (Kresole, Lysol). *a)* Darstellung aus Teer und Verwendung für Pikrinsäure und zahlreiche Derivate, Rußbereitung, Photogenfabrikation, Holzimprägnierung, Verbandstoffindustrie. *b)* Durch die Haut und Verdauungswege. *c)* Ätzungen, Degenerationserscheinungen in Blut und inneren Organen (Nephritis); Gangrän, Ikterus, Kollaps.

Phenylhydrazin. *a)* Darstellung und Verarbeitung organischer Verbindungen (Antipyrin). *b)* Aufnahme durch die Haut. *c)* Ausschlag, Diarrhöen, Appetitlosigkeit, Degeneration der Blutkörperchen, Methämoglobinbildung.

Phosgen. *a)* Darstellung, Verarbeitung auf organische Verbindungen (Teerfarben). *b)* In Dampfform. *c)* Zerstörung des Lungengewebes, Atembeschwerden, Lungenlähmung, Lungenödem. *d)* Sauerstoffinhalation. Ärztliche Hilfe sofort nach Einatmung. Vgl. Bd. **III**, 353.

Phosphor. *a)* Gewinnung und Verarbeitung auf Verbindungen (Phosphorsäureanhydrid), Zündstoffe, Zündhölzer, Phosphorbronze. *b)* In Dampfform durch die Atmungsorgane, durch die Verdauungswege, Wirkung auf die Haut. *c)* Chronische Vergiftung durch dauernde Aufnahme kleinster Mengen. Knochen- und Knochenhautentzündung, dann Nekrose durch Eindringen von Eitererregern, besonders des Unterkiefers, des Gaumenbeins, der Augenhöhlenknochen; Hirnhautentzündung, Hirnabsceß. Auffallende Brüchigkeit der Knochen, Appetitlosigkeit, fahle Gesichtsfarbe, Abmagerung, Tod durch Sepsis. *d)* Möglichstes Verbot des gelben Phosphors. Ausschluß der Arbeiter mit Zahnerkrankungen; häufigerer Berufswechsel, allgemeine Aufbesserung der Konstitution, in geeigneten Fällen operativer Eingriff.

Phosphorsesquisulfid. *a)* Fabrikation. Zündholzfabrikation. *b)* In Form von Staub durch die Atmungsorgane, unmittelbare Einwirkung auf die Schleimhäute. *c)* Reizung der Schleimhäute, Conjunctivitis; H_2S- und CS_2-Vergiftung (s. d.).

Phosphorwasserstoff. *a)* Darstellung von gelbem, rotem Phosphor, Phosphorsesquisulfid, Zersetzung von Phosphorcalcium und unreinem Ferrosilicium. *b)* In Gasform durch die Atmungsorgane. *c)* Angstgefühl, Schwindel, Ohrensausen, Schwäche, Appetitlosigkeit, Durstgefühl, Tod durch Einwirkung auf das Blut.

Pikrinsäure. *a)* Fabrikation, Sprengstoff- und Pulverfabriken, Geschoßfabriken. *b)* In Staubform durch die Atmungswege, direkte Einwirkung auf die Haut. *c)* Hautentzündung und -ausschlag, Gelbfärbung der Haut und Augenbindehaut, bitterer Geschmack, Verdauungsstörungen, Brechneigung,

Gelbsucht. Pikrinsäure zersetzt die Formelemente des Blutes. Manchmal Hautausschläge mit Allgemeinsymptomen; niemals Todesfälle. — Pikrinsäuremethyläther (Trinitroanisol). Äußerst unangenehm, schwere toxische Hautausschläge mit Schwellung von Haut- und Lymphdrüsen, Reizung von Schleimhäuten von Augen, Nase, Mund und Rachen, entzündliche Veränderungen in Lunge und Nieren.

Pyridinbasen. *a)* Ammoniakwasser, Steinkohlenteerverarbeitung, Anthracengewinnung, Denaturierter Sprit (Möbelpolitur). *b)* Einatmung. *c)* Lähmungen. Relativ wenig giftig. *d)* Dämpfe absaugen.

Quecksilber (Amalgame). *a)* Gewinnung im Bergwerk- und Hüttenbetrieb; Quecksilberspiegel, Feuervergoldung und -versilberung, Fabrikation von Thermometern, Barometern, elektrischen Glühlampen, Röntgenröhren, Quecksilberdampflampen, pharmazeutischen Präparaten, antiseptischen Mitteln, Zünd- und Sprengstoffen (Knallquecksilber). Verwendung von Salzen in der Hasenhaarschneiderei, Filzhutfabrikation, Photographie. Quecksilberverbindungen als Katalysatoren, z. B. bei der Herstellung von Acetaldehyd. *b)* Aufnahme durch die unverletzte Haut in Dampfform, als Staub. *c)* Chronische Vergiftung: Vermehrte Speichelabsonderung, Anschwellung und Entzündung des Zahnfleisches, Geschwürbildung, Verdauungsstörungen, Mattigkeit, psychische Erregbarkeit („Erethismus"); charakteristisches „Quecksilberzittern". Bei Knallquecksilber Hautreizungen an unbedeckten Körperstellen, namentlich in heißer Jahreszeit. *d)* Aussetzen der Arbeit, kräftige Diät, Schwitzbäder, Jodkalium.

Es sei an die Beobachtungen STOCKS (*Ztschr. angew. Chem.* 41, 663) über Vergiftungserscheinungen durch fortgesetzte Einatmung kleinster Quecksilberdampfmengen erinnert, die bekanntlich zu lebhaften Diskussionen über die Schädlichkeit der Amalgamplomben geführt haben. Da es sich hier nicht um gewerbliche Vergiftungen handelt, sei nicht weiter darauf eingegangen. Als Vorbeugungsmittel wird vergoldete Watte, die in die Nase (Schutzmasken) eingeführt wird (*Chem.-Ztg.* 1929, 807), empfohlen.

Salzsäure. *a)* Fabrikation von Salzsäure, Chlor, Soda, Sulfat, Zinnsalz, künstlichem Dünger, chlorierende Röstung von Erzen, Töpferei, Emaillieranstalten, Glasfabriken, Löten, Bleicherei, Kunstwollindustrie, Carbonisierung, Kautschukindustrie. *b)* Einwirkung auf Haut, Nasenschleimhaut, Atmungsorgane. *c)* Chronische Reizzustände der Schleimhäute, Katarrh der Augenbindehaut, des Rachens, Kehlkopfs, der Luftröhre. *d)* Frische Luft, Einatmen zerstäubter Natriumbicarbonatlösung.

Schwefelchlorür. *a)* Beim Lösen von Schwefel und Fetten, Kautschuk- und Patentgummiindustrie. *b)* In Dampfform durch die Atmungsorgane. *c)* Wirkt erstickend, brechreizend. *d)* Benutzung von Gummihandschuhen, frische Luft.

Schwefelkohlenstoff. *a)* Fabrikation, Extraktion von Schwefel aus Gasreinigungsmasse, Lösen von Kautschuk, Gummi, Fetten, Ölen, Desinfektion, Vulkanisieren von Gummi und Kautschuk, Gewinnung von Wollschweiß, Reinigung von Talg, Stearin, Paraffin, Wachs; Kunstseidefabrikation, Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff. *b)* In Dampfform beim Einatmen, durch die Haut. *c)* Schädigung der roten Blutkörperchen und des Zentralnervensystems. Akute Vergiftung: Benommenheit, Blässe, Schlaffheit der Glieder, Unempfindlichkeit, Erlöschen der Reflexe, Bewußtlosigkeit. Chronische Vergiftung: Kopfschmerz, Schwindel, Betäubung, Gliederschmerzen, Muskelschwäche, Kontrakturen, Lähmungen, Herabsetzung der Reflexe, Gefühllosigkeit, Übelkeit, Darmstörungen, Abmagerung, Störung des Sehvermögens, des Geruchs und Geschmacks, Neuritis, Chorioiditis, Skotome. Aufregungs-, später Depressionszustände, Gedächtnisschwäche, Stumpfsinn, Geisteskrankheiten. Örtliche Lähmungen. *d)* Frische Luft, warme Bäder, kalte Übergießungen, elektrische Behandlung der Lähmungen; Jodkalium und Schwitzbäder bei Sehstörungen (HARMSEN, Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 30, 154).

Schwefelsäure. *a)* Fabrikation, Teerfarbenindustrie, Darstellung von Soda, Pottasche, Sulfaten, Sprengstoffen, Düngemitteln, Petroleumdestillation, Reinigung von Fetten, Textilindustrie, Akkumulatorenfabriken. *b)* In Dampfform durch die Atmungsorgane. *c)* Entzündungen der Atmungsorgane. Lungenentzündung, Entkalkung der Knochen, Verätzungen, Geschwürbildung.

Schwefelwasserstoff. *a)* Granulieren von Hochofenschlacke, Abziehen von Schwefelquellen, Fabrikation von Ultramarin, LEBLANC-Soda, Schwefelphosphorverbindungen, Schwefelmetallen, Schwefelnatrium und -barium, Schwefelfarben (Färberei); in Abwässern, Kloaken, Latrinen u. s. w., Sodarückständen; Leuchtgasfabrikation, Gerbereien, Viscosefabrikation. *b)* In Gasform durch die Atmungsorgane, direkte Einwirkung auf die Augenbindehaut. *c)* Akute Vergiftung: Magenbeschwerden, Übelkeit, Reizung und Entzündung der Augenbindehaut, Kopfschmerz, Schwindel, Krämpfe, Lähmungserscheinungen; chronische Vergiftung: Bindehautkatarrh, Kopfschmerzen, Abgeschlagenheit, Schwindel, Übelkeit, Verdauungsstörungen, fahles Aussehen, Abmagerung, Neigung zur Furunkelbildung. *d)* Dunggruben vor der Entleerung mit Ferrosulfat versetzen, Entleerung durch maschinelle Einrichtungen. Anseilen der Arbeiter, künstliche Atmung, Sauerstoffzuführung, Einspritzung von Äther und Campher.

Schweflige Säure. *a)* Rösten schwefelhaltiger Erze; Ziegeleien, Tonwarenindustrie, Fabrikation von Schwefelsäure, Ultramarin, Herstellung von Knochenleim, Desinfektion, Petroleumreinigung, Kerzenfabrikation, Bleichen von Seide, Wolle, Stroh, Borsten, Wachs; Konservieren von Wein, Früchten; Schwefeln von Hopfen, Fässern; Eismaschinen; Feuerungsanlagen. *b)* In Gasform durch die Atmungsorgane. *c)* Reizzustände der Atmungsorgane, der Augen, krampfartiger Husten, bläuliche Verfärbung der Schleimhäute, Bronchialkatarrh, Lungenentzündung, Verdauungsstörungen. *d)* Frische Luft, künstliche Atmung, Infusion von Natronlauge (½—1‰).

Teer. *a)* Leuchtgasfabrikation, Kokereien, Schwelereien, Teerprodukte, Holzimprägnierung, Dachpappen- und Brikettfabrikation, Verwendung als Brennmaterial, zum Anstreichen von Metallen. *b)* Einwirkung auf Haut- und Atmungsorgane. *c)* Teerkrätze in Form von Acne, Ekzem oder Schuppenflechte, krebsartige Geschwülste (bei Schornsteinfegern, Paraffinarbeitern, Ruß- und Brikettarbeitern). Appetitlosigkeit, Brechneigung, Durchfälle, Kopfschmerz, Schwindel, Störungen der Harnabsonderung, Albuminurie, Ödeme.

Teerfarbstoffe u. s. w. *a)* Teerfarbenfabrikation, Färbereien, Zeugdruck, Tintenstiftfabrikation. *b)* Aufnahme in Staubform durch Atmungsorgane, Verdauungsorgane, direkte Einwirkung auf Haut und Augen. *c)* Die Mehrzahl ist ungiftig, die basischen sind gefährlicher als die sauren Farbstoffe. Die meisten erzeugen Hautausschläge und reizen die Schleimhäute (Safrangelb, Anilinorange, Nitrosofarbstoffe, Aurantia, Buttergelb, Chrysoidin, Bismarkbraun, Malachitgrün, Flavanilin, Spritblau, Safranin, Wasserblau, Meldolablau, MICHLERS Hydrol, Nitrosodimethylanilin). Martiusgelb ist ein Blutgift. Entzündungen der Augenbindehaut und -hornhaut verursachen Anilinschwarz, Krystallviolett, Methylviolett, Viktoriablau, Malachitgrün (Kopierstifte, Tintenstifte). Durchlöcherungen der Nasenscheidewand Smaragdgrün (FOCKE, Ztschr. f. öff. Gesundheitsw. **30**, H. 4).

Terpentinöl. *a)* Gewinnung, Fabrikation von Firnissen, Lacken, Kitten, Siegellack, Farben; Gewerbe der Maler, Lackierer, Anstreicher; Reinigungsmittel. *b)* In Dampfform durch die Schleimhäute, flüssig durch die Epidermis. *c)* Reizung der Schleimhaut der Augen, Nase und oberen Luftwege, Schwindel, Kopfschmerz, Nierenreizung, Hautreizung (besonders durch Kienöl).

Schließlich erinnern wir an die Giftstoffe, die im Weltkriege als Kampfstoffe (s. d.) Verwendung gefunden haben. Sie alle können natürlich auch zu gewerblichen Vergiftungen führen.

Literatur: S. BAGLICONI, Gifte. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, herausgegeben von E. FEICHMANN u. a. Bd. V, 21. Jena 1914. – E. BREZINA, Gewerbliche Vergiftungen und ihre Verhütung. *Chem.-Ztg.* **45**, 599, 623, 647, 694 [1921]. – J. E. HAMMUN, Augenschutz für chemische Arbeiter. *Ind. engin. Chem.* **19**, 817 [1927]. – R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1902 und 1906. – Derselbe, Kompendium der praktischen Toxikologie. Stuttgart 1912. – KÖLSCH, Neue Erfahrungen über gewerbliche Vergiftungen. Gewerbehygienische Bedeutung der Gifte (in diesem Artikel viel benutzt). *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 1 [1920]. – LECLERC DE PULLIGNY, BOULIN, COURTOIS SUFFIT u. a., Hygiène industrielle. Paris 1927. – T. M. LEGGE, Gewerbliche Vergiftungen in der chemischen Industrie. Ein Rückblick auf die Kriegsjahre. *Chem. Trade Journ.* **65**, 385; *Chem. Ztrlbl.* **1920**, II, 480. – K. B. LEHMANN, Lehrbuch der Arbeits- und Gewerbehygiene. Leipzig 1919. – L. LEWIN, Gifte und Vergiftungen. Berlin 1929. – E. J. NEISSER, Internationale Übersicht über Gewerbehygiene. Berlin 1907. – ST. POERSCHKE, Die Entwicklung der Gewerbeaufsicht in Deutschland. Jena 1913. – Die Neugestaltung der Arbeitsaufsicht. Berlin 1928. – F. POHL, Schädigung der Gesundheit durch chemische Einflüsse mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Berufskrankheiten. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **72**, 76 [1928]. – J. RAMBOUSEK, Gewerbliche Vergiftungen. Leipzig 1911 (umfangreiche Spezialliteratur daselbst) – P. REIWALD, Die rechtliche Bedeutung der Betriebsgefahren für die chemische Industrie. *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 217 [1929]. – RHEINFELS, Unfall- und Krankheitsverhütung in der chemischen Industrie (zahlreiche Abbildungen von Plakaten, Warnungstafeln, Gasmasken u. s. w.). *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 220 [1929]. – E. ROTH, Kompendium der Gewerbekrankheiten und Einführung in die Gewerbehygiene. Berlin 1909. – H. SCHNEIDER, Gefahren der Arbeit in der chemischen Industrie. Hannover 1911. – TH. SOMMERFELD, Atlas der gewerblichen Gesundheitspflege. Berlin 1926 und 1927. – TH. SOMMERFELD und R. FISCHER, Liste der gewerblichen Gifte. Jena 1908 und 1912. – VICTOR, Die Betriebsgefahren der chemischen Industrie und ihre Verhütung (in diesem Artikel mehrfach benutzt). *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 269, 274 [1925]; **39**, 583 [1926]. – TH. WEYL, Handbuch der Arbeiterkrankheiten. Jena 1908. – Derselbe, Handbuch der Hygiene. 2. Auflage, bearbeitet von L. ASCHER u. a.; herausgegeben von A. GÄRTNER. Leipzig 1912 ff. – H. ZANGER, Vergiftungen. Leipzig 1924. – BUREAU INTERNATIONAL DU TRAVAIL, Genf: Bibliographie d'hygiène industrielle. Hygiène du Travail, Encyclopédie d'hygiène etc. – Ztschr. für Gewerbehygiene. – Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung. – Ztschr. für technisches Gesundheitswesen.

G. Cohn.

Gips s. Bd. **III**, 55, sowie Mörtel.

Gitapurin s. Bd. **III**, 690.

Glandole, Glanduitrin s. Organpräparate.

Glanzgold s. Bd. **IV**, 831.

Glanzstoff s. Kunstseide.

Glas ist die Bezeichnung für eine durch Zusammenschmelzen der verschiedensten Oxyde erzeugte, aus dem flüssigen in den starren Zustand übergegangene Masse. Das eigenartige Verhalten dieses Materials in zähflüssigem Zustande gestattet ohne besondere Schwierigkeiten die verschiedensten Formen zu gestalten, welche dank den hervorragenden Eigenschaften des erkalteten starren Glases die vielseitigste Verwendung finden können. Nicht nur Massenartikel für den täglichen Gebrauch sowie Apparate und Hilfsmittel für jeden Zweig der Wissenschaft und Technik werden daraus hergestellt, sondern auch Luxusgegenstände aller Art, oft in künstlerischster Vollendung von erheblichem Wert.

Geschichtliches. Das Glas, ein Wort, über dessen Ethymologie die verschiedensten Meinungen[1] vorliegen, ist ein uraltes Erzeugnis menschlicher Tätigkeit. Die Erzählung von PLINIUS, nach

[1] Als Ursprung gelten: Kelasa (Sanskrit), glacies und glastum (lateinisch) Eis- und Waidpflanze, glassum (gallisch) Bernstein, gelisan, glisnian (angelsächsisch) gleißen, glänzen.

der die Phönizier, als sie auf dem sandigen Ufer des Belus Blöcke natürlicher Soda als Unterlage für ihre Kochgeschirre benutzten, das Glas entdeckt hätten, ist für jeden, welcher die Glut eines Glasofens kennt, unglaubwürdig; sie mögen wohl mit Glaswaren gehandelt haben, aber die Entdecker waren aller Wahrscheinlichkeit nach die Ägypter, welche nicht nur die Ausschmelzung der Metalle aus den Erzen beherrschten, sondern auch mit der Herstellung von Tonwaren wohl vertraut waren. Die Bildung von Schlacken und Glaswaren war ihnen daher kaum etwas Fremdes, und die beabsichtigte Nachbildung solcher glasigen Massen hat wohl höchstwahrscheinlich zur Entdeckung des Glases geführt. Dafür spricht, daß der älteste glasartige Körper, den wir kennen, kein Glas im heutigen Sinne ist, sondern ein schwarzer, perlenähnlicher Gegenstand. Er ist auf einem hölzernen Kästchen angebracht, stammt aus der Zeit der ersten Dynastie (3300 v. Chr.) und befindet sich im Asmolean-Museum in Oxford; ein etwas jüngerer, ein Amulett aus blauem Glase mit dem Namen des Königs ANTEF IV. (um 2100 v. Chr.), ist im British Museum aufbewahrt, und der drittälteste Glasfund, im Besitz der ägyptischen Abteilung der staatlichen Museen in Berlin, stellt ein Bruchstück eines rechteckigen Stabes dar, welcher an 3 Längsseiten weiß, an der vierten mit einigen blauen Streifen und an beiden Enden mit dem Namen AMETMENEMHET III. (aus der Zeit um 1830 v. Chr.) in blauen Schriftzeichen versehen ist. Aus der gleichen Zeitperiode stammen die alten Königsgräber von BENI-HASAN. Die auf diesen angebrachten Reliefs (Abb. 350) wurden als Abbildungen von Glasbläsern gedeutet in der Annahme, daß die Rohre, welche die Gestalten in den Händen haben, die heute noch gebräuchlichen Glasmacherpfeifen darstellten. Mit dieser Deutung mußte man auch den Ursprung der Kunst, Glas mit Hilfe der Pfeife zu verarbeiten, mindestens bis in jene Zeit zurückverlegen, da sonst nirgends eine Angabe zu finden ist, wann und wo dieses Werkzeug zuerst angewendet worden ist. Diese Auffassung wird aber von KISA (Journal für Altertumskunde, Wien I, 1) in einer ausführlichen Arbeit über „Die Erfindung des Glasblasens" widerlegt, in der er nachweist, daß die Verarbeitung des Glasflusses, besonders auch die Herstellung von Gefäßen, deren erste der Zeit der 18. Dynastie (um 1400 v. Chr.) angehören, wie auch kleiner Flaschen aus freier Hand durch Formen über einen Tonkern geschehen ist. Selbst die in den Gräbern der Ptolomäer gemachten Glasfunde hält er nach der gleichen Weise geformt, und er kommt zu dem Schlusse, daß mit der Pfeife geblasenes Glas nicht vor 20 v. Chr. gefertigt worden ist, die oben genannten Reliefs nicht Glasbläser, sondern Arbeiter darstellen, die einen Schmelzofen zur Metallgewinnung anblasen. Ägyptische Gläser aus späterer Zeit zeugen von einer hohen Technik in Form, Farbe und Größe. So soll SESOSTRIS (um 1643 v. Chr.) eine Bildsäule von smaragdgrünem Glase haben gießen lassen.

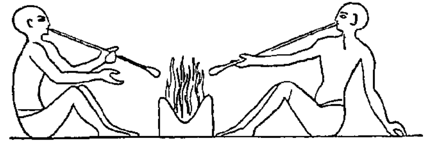


Abb. 350. Grabrelief von BENI-HASAN.

Der Hauptsitz dieser alten Glasindustrie waren Sydon, Tyros und vor allem Alexandria, von dem aus der Handel mit farbigem Hohlglase und Mosaiken lange Zeit betrieben wurde. So erwähnt CICERO ägyptisches Glas, welches dann zur Zeit des AUGUSTUS ein allgemeiner geschätzter und begehrter Artikel war. Unterdessen hatte man auch in anderen Ländern, anscheinend mit Ausnahme von Griechenland, Glas herzustellen gelernt, erzielte aber nur schlechte, gewöhnliche Fabrikate. Erst die Prunksucht der römischen Kaiser begünstigte die Entwicklung der Glasindustrie in Rom bis zu kunstvollen Filigranarbeiten und geschliffenen Verzierungen (Portland- oder Barbarinivase im British Museum). Aber schon im 3. Jahrhundert n. Chr. wurden die Glasgegenstände so allgemein — man verwendete schon kleine Tafeln zu Fenstern und Wandbekleidung —, daß ein Kaiser zu jener Zeit wieder goldene Gefäße an ihrer Stelle befahl.

Mit dem Eindringen der Goten kamen dann die römischen Kunstglashütten durch Auswanderung der Glasarbeiter nach Byzanz in Verfall. Hier entwickelte sich eine neue Industrie, welche bald ein halbes Jahrtausend den Weltmarkt beherrschte. Mit dem Niedergange des Oströmischen Reiches verzogen sich auch hier wieder die Hüttenbesitzer und gründeten in Venedig neue Anlagen, deren Erzeugnisse bis ins späte Mittelalter hohe Berühmtheit hatten. Unterstützt vom Rate der Stadt, als Geheimnis streng bewacht, entwickelte sich die im Jahre 1289 nach Murano verlegte Industrie mit einer Arbeiterzahl von 8000 Mann zur Glasmacherkunst allerersten Ranges. Durch Einführung neuer Kunstzweige, sinnreiche Behandlung des reinen Glases mit Pfeife und Pinzette, Verzierung mittels Fäden und Röhren ausschließlich durch Handarbeit, wurden besonders im 16. und 17. Jahrhundert Meisterwerke geschaffen, welche einzigartig und bezeichnend für die venetianischen Gläser bis heute geblieben sind. Von Anfang des 18. Jahrhunderts beginnt dann der Verfall, in so schneller Folge zunehmend, daß um dessen Mitte das Haupterzeugnis, die Spiegel, mit denen anderer Länder nicht mehr wetteifern konnte. Die im Süden und Westen Deutschlands schon früh im Mittelalter gegründeten Hütten überflügelten Venedig nicht nur mit einem an Härte und Widerstandsfähigkeit teils besseren Glase (Kaliglas), sondern auch in neuartigen Formen und Farben. Trinkgefäße, wie Humpen und Stiefel, Zunftgläser mit Reichsadler und Wappen aller Art, Edelsteinnachahmungen u. a. waren echt deutsches Fabrikat. Auch scheinen die ersten Spiegel, kleine, mit einer Metallegierung ausgegossene Kugeln, welche als Schmuck getragen wurden, von hier ausgegangen zu sein, während die Belegung mit Zinnamalgam venezianische Erfindung ist. Fensterscheiben waren noch nicht allgemein bekannt und wurden, wie die Scheiben von LUTHERs Stube, als etwas Seltenes und Hervorragendes angestaunt.

Im 17. Jahrhundert übernahm Böhmen die führende Stelle deutschen Fabrikats mit seinen aus sehr reinen Materialien hergestellten Erzeugnissen, welche an Farblosigkeit und Glanz (Krystallglas) alle anderen übertrafen. Abweichend von der bis dahin gewohnten runden Form diente der Bergkrystall als Vorbild, so daß der Glasbläser im Schleifer einen hervorragenden Nachbildner der reinen Krystallform erhielt. Durch Belegung der böhmischen Glaswaren mit hohen Einfuhrzöllen seitens der übrigen deutschen Länder sowie ganz Europas wurde die Weltstellung Böhmens

erschüttert, zumal Staaten und Fürsten in ihren eigenen Ländern die Glasindustrie wesentlich förderten, wie z. B. der Große Kurfürst in der Gründung einer Hütte auf der Pfaueninsel bei Potsdam, welche er unter KUNKELS Leitung stellte (etwa 1680), der hier bald sein Rubinglas entdeckte.

In Frankreich, dessen Glasmacherkunst bis 1300 zurückreicht, wurden die ersten gegossenen Tafeln hergestellt. Von NEHOU um 1690 erfunden, entwickelte sich die Kleinfabrikation nach wesentlichen Verbesserungen durch DESLANDES 1756 zur Großindustrie.

Auch England hatte frühzeitig Glashütten gegründet und legte sich später wesentlich auf die Fensterglasfabrikation; nach Entdeckung von Bleikrystallgläsern, welche besonders durch ihre optischen Eigenschaften von Bedeutung geworden sind, und der Aufnahme der französischen Gußglasfabrikation in großem Maßstabe ist es neben Frankreich bis vor kurzem fast der alleinige Lieferant von Spiegeln und optischem Glase gewesen.

Aber mit dem allgemeinen Aufschwung von Wissenschaft und Technik seit Mitte des vorigen Jahrhunderts, von dem auch die Glasindustrie aller Länder (Preßglas, Amerika 1890) großen Vorteil, besonders durch Einführung der SIEMENS-Feuerung, gezogen hat, ist Deutschland auch auf dem Gebiete der Glasfabrikation mit an die erste Stelle getreten. Durch Heranziehung bis dahin nicht üblicher Stoffe und deren Studium auf ihre glasbildenden Eigenschaften hat die Glastechnik eine wesentliche Erweiterung erfahren. Drei Umstände führten dies um 1880 herbei: SCHOTTS erste Arbeiten über die Chemie der feurigen Flüsse, ABBES Hinweis auf die Unmöglichkeit der Fortentwicklung der modernen Optik ohne Vervollkommnung der Gläser und FOERSTERS nachdrückliches Verlangen nach einem Glase für Herstellung wissenschaftlicher Instrumente, besonders Thermometer. Durch späteres enges Zusammenarbeiten dieser drei Männer, zu denen sich bald die Inhaber der optischen Werkstätte in Jena, Gebrüder ZEISS, gesellten, entstand dann mit Unterstützung des Staates jenes Glaswerk SCHOTT & GENOSSEN, welches in der Herstellung von Gläsern für Optik, Thermometrie und chemische Gerätschaften bahnbrechend gewirkt hat und zu ungeahnt hoher Weltstellung gelangt ist. Diese ist im Kriege verlorengegangen, da durch die Absperrung des deutschen Marktes Amerika und England gezwungen waren, sich auf eigene Füße zu stellen. In mit reichen Mitteln ausgestatteten Forschungsinstituten, von denen nur die Glastechnische Abteilung des BUREAU OF STANDARDS, des geophysikalischen Laboratoriums in Washington unter Leitung von DAY und das glastechnische Forschungsinstitut an der Universität in Sheffield unter Leitung von TURNER genannt seien, wurden hervorragende Arbeiten in wissenschaftlicher und vor allem technischer Beziehung geleistet. Der dadurch erzielte Vorsprung dieser Länder wurde aber in den letzten 10 Jahren ausgeglichen durch die ausgedehnten und erfolgreichen Untersuchungen deutscher Forscher in auch hier neugegründeten Laboratorien: Glastechnisches Laboratorium der OSRAM-KOMMANDIT-GES., Leitung GEHLHOFF, das Laboratorium der SENDLINGER OPTISCHEN GLASWERKE, das Silicatforschungsinstitut der KAISER-WILHELM-GESELLSCHAFT, Berlin-Dahlem, Leitung EITEL, die Laboratorien an den Hochschulen Karlsruhe, Leitung ZSCHIMMER, und Hannover, Leitung KEPPELER. Wesentlich dazu beigetragen haben auch die neugegründete Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Deutsche Gesellschaft für technische Physik u. a. m. Heute wird in allen 3 Ländern oft unter gegenseitiger Verständigung eifrig weiter an der Glasforschung gearbeitet.

Definition, chemische und physikalische Grundlagen. Die kurze, oben in rein technischem Sinne gegebene Definition des Glases bedarf in wissenschaftlicher Beziehung folgender wesentlichen Erweiterung.

Der glasartige Zustand ist ein ganz besonderer, keineswegs abhängig allein von der chemischen Zusammensetzung eines Körpers, sondern außerdem bedingt durch die physikalische Eigenschaft der vollkommenen Gleichmäßigkeit und Gefügelosigkeit. Gerade diese homogene und amorphe Beschaffenheit spricht gegen die früher vielfach geäußerte Auffassung, Glas sei eine feste Lösung, und erhärtet die heute geltende Definition des Glases als starre Flüssigkeit, d. h. eine stark unterkühlte Schmelze, die bei gewöhnlicher Temperatur nur deshalb starr erscheint, weil der innere Reibungswiderstand der einzelnen Teilchen so groß ist, daß eine gegenseitige Verschiebung unmöglich ist; die Gründe, die hierfür sprechen, sind kurz folgende: Glas hat keinen scharfen Schmelz- und Erstarrungspunkt und erstarrt bei normaler Abkühlung amorph. Beim Erhitzen wird das Glas erst weich und geht bei fortgesetzter Steigerung der Temperatur ganz allmählich in den flüssigen Zustand über. Beim Abkühlen eines Glasflusses nimmt die Zähigkeit stets zu und hat bald einen so hohen Grad erreicht, daß eine Krystallisation nicht eintritt, bei weiter sinkender Temperatur wächst die Zähigkeit sehr schnell und ist bei gewöhnlicher Temperatur zu groß, als daß in dem nunmehr festen Glase auch in absehbarer Zeit eine Krystallisation möglich wäre. Eine weitere Bestätigung liegt in der Tatsache, daß glasig erstarrte Körper stets größere Lösungswärmen liefern als die entsprechenden krystallisierten Körper, die noch einen Aufwand an Schmelzwärme nötig haben, um in den flüssigen Zustand überzugehen (THOMSON, Thermochem. Unters. II, 426). Der glasartige Zustand ist von der chemischen Zusammensetzung des

Körpers unabhängig, da viele der verschiedenartigsten Verbindungen sowohl organischer wie anorganischer Natur glasig zu erstarren vermögen, wie die Harze, arsenige Säure, Metaphosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure u. a. Auch die Salze dieser Säuren können Gläser geben; nur hängt es dann von der Natur und der Anzahl der Basen ab, ob sie überhaupt bzw. schwerer oder leichter aus dem geschmolzenen Zustande, ohne zu krystallisieren, amorph erstarren. In dieser Hinsicht sind die für die Glaserzeugung wichtigen Stoffsysteme, die Silicatschmelzen, nachdem man die Gültigkeit der bisher meist nur an Salzlösungen studierten Gesetze auch für diese erkannt hatte, vielfach untersucht worden. Eine Zusammenstellung älterer Arbeiten ist im Keramischen Jahrbuch 1910, S. 106, gegeben; für neuere Arbeiten muß auf größere Werke, DRALLE-KEPPELER, Die Glasfabrikation, 1926, sowie auf die *Glastechn. Ber.* und den *Sprechsaal* verwiesen werden.

Zum Unterschied von den oben genannten einfachen glasartigen Substanzen sind nun die glasartigen Silicate keineswegs chemische Verbindungen von bestimmter Konstitution. Sie enthalten zwar kieselsaure Salze, die aber in hohem Grade die Eigenschaft besitzen, in feurigem Fluß einander aufzulösen und in diesem Zustande des gleichförmigen Gemenges zu erstarren; dafür sprechen Beobachtungen, daß freie Oxyde im Glase gelöst sind und daß selbst völlig heterogene Körper sich in dem flüssigen Glase lösen können, ohne seine wesentlichen Eigenschaften zu stören. Die nähere Beschaffenheit des Glases hängt aber selbstverständlich wie bei den meisten chemischen Verbindungen und Gemengen von der Natur und den Mengenverhältnissen der Bestandteile ab.

Der zufälligen Erfindung der Glasmasse folgten wohl bald praktische Erfahrungen, und man gelangte zu Mengenverhältnissen, welche nach damaligen Begriffen gute Gläser ergaben, die den nicht hoch gestellten Anforderungen entsprachen. Dabei wurde als erste Bedingung für die Glasbildung erkannt, daß die Kieselsäure an mindestens 2 Oxyde gebunden sein muß, von denen das eine Kalk, das andere ein Alkali ist; d. h. allgemein: im Glase muß neben einer Verbindung der Kieselsäure mit einem einwertigen Oxyde eine solche mit einem 2wertigen Oxyde vorhanden sein. Die Mengenverhältnisse dieser Bestandteile können nun in sehr weiten Grenzen schwanken, ohne daß die Schmelzen aus ihnen anders als amorph erstarren. Den heutigen Ansprüchen aber auf Schmelzbarkeit und Dauerhaftigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse und chemische Agenzien kann nur genügt werden, wenn die Bestandteile in innerhalb gewisser enger Grenzen liegenden Verhältnissen angewendet werden. Schon im Anfang des 19. Jahrhunderts wurden die alten Hüttenerfahrungen durch wissenschaftliche Arbeiten ergänzt, besonders von DÖBEREINER, DUMAS, BERTHIER u. a., welche die vermuteten Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Güte des Glases studierten.

Aber erst durch die in den Achtzigerjahren erfolgten Untersuchungen von SCHWARZ und vor allem WEBER wurde klargestellt, daß die Mischung der Materialien so gewählt sein muß, daß in dem fertigen Glase auf je 1 *Mol.* basischen Oxyds 3 *Mol.* Kieselsäure kommen. WEBER kennzeichnete daher die Zusammensetzung des Glases durch die einfachste empirische Formel: $R_2O + RO + 6\,SiO_2$.

Das notwendige Vorhandensein von Kalk bzw. dessen bestimmte Mengen sind sowohl durch das Massenwirkungsgesetz erklärt, als durch eingehende Studien über die Löslichkeit der Gläser durch MYLIUS und FOERSTER (*B.* 22, 1104 [1889]) u. a. dargetan worden.

Kalium- und Natriumsilicat (Wasserglas) sind in Wasser löslich und, da die Kieselsäure eine äußerst schwache Säure ist, durch eine weitgehende hydrolytische Spaltung ausgezeichnet nach dem Schema $K_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,KOH + SiO_2$ bzw. unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes besser durch den Ausdruck gekennzeichnet

$$\frac{C^2 KOH \cdot C SiO_2}{C K_2SiO_3 \cdot C H_2O} = K.$$

Daraus folgt: Je größer die Konzentration der Kieselsäure, umso geringer die Spaltung des kieselsauren Kaliums durch Wasser. Aber auch der größtmögliche Überschuß an Kieselsäure macht das Wasserglas nicht vollkommen unlöslich, und um zu Glas zu kommen, muß Kalk hinzugefügt werden, da Calciumsilicat in Wasser vollkommen unlöslich ist; es erhöht die Unangreifbarkeit des Glases durch Wasser im Verhältnis zu seiner Menge, setzt aber, da es äußerst schwer schmelzbar ist, den Schmelzpunkt des Glases wesentlich in die Höhe.

MYLIUS und FOERSTER haben gezeigt, daß mit wachsendem Kalkgehalt die Löslichkeit sehr schnell bis auf ein Minimum herabgeht, und dabei festgestellt, daß Kaligläser leichter löslich sind als Natrongläser. Von $2\,K_2O$, $6\,SiO_2$ bzw. $2\,Na_2O$, $6\,SiO_2$ ausgehend, fanden sie bei Ersatz der Alkalien durch entsprechende Mengen CaO folgende Werte bei ungefähr gleicher Ausgangsmenge in *mg*:

	K_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2
0 CaO	2377,2	4246,8	842,4	2144,7
1/4 „	1675,8	2997,6	202,8	303,9
1/2 „	158,4	65,1	34,3	8,1
3/4 „	26,69	5,4	11,5	5,9
1 „	5,99	3,5	4,2	3,2

Dieses einfache Mischungsverhältnis 1:1:6 hat dann hauptsächlich BENRATH erweitert, indem er nachwies, daß die Güte der gewöhnlichen Gläser nicht beeinträchtigt wird, wenn das Verhältnis von R_2O zu RO noch innerhalb der Grenzen 5:6 oder 7 liegt, ein Befund, der durch später folgende Arbeiten über die Löslichkeit der Gläser (S. 748) bestätigt worden ist.

Zur Berechnung der erforderlichen Kieselsäuremenge hat man entsprechend der WEBERschen Normalformel folgende Gleichung aufgestellt: $z = 3\,(x + y)$, in welcher z Kieselsäure, x Alkali und y Kalk bedeuten. In dieser einfachen Formel ist aber das Verhältnis von Alkali und Kalk zu unbestimmt, denn bei wachsendem Alkali würde die Kieselsäuremenge zu gering werden; daher hat TSCHEUSCHNER in Anlehnung an die BENRATHschen Grenzwerte der Formel folgenden Ausdruck gegeben:

$$z = 3\left(\frac{x^2}{y} + y\right).$$

An Stelle dieser genannten Stoffe können auch andere in ihrer Wertigkeit entsprechende Elemente in das Glas eintreten; so ist seit langem bekannt, daß Bleioxyd (wohl mit der Einführung der Steinkohlenfeuerung in England zuerst angewendet) bzw. Mennige die Stelle von Kalk in den Kaligläsern zum Teil oder vollständig einnehmen kann. Auch Tonerde, welche den Gläsern entgegen früheren Ansichten besonders gute Eigenschaften verleiht, ist mit Erfolg eingeführt worden. Man hat wegen der Möglichkeit der Bildung von Aluminaten geglaubt, sie als Säurevertreter betrachten zu müssen, eine Auffassung, die heute wohl fallen gelassen ist, da man eher anzunehmen berechtigt ist, daß sich Tonerdekieselsäuren bilden, wodurch Valenzen der Kieselsäure gesättigt werden, also eine basische Wirkung ausgeübt wird. Zu diesen wenigen, als Glasbildner bekannten Substanzen sind nun in neuerer Zeit eine ganze Reihe anderer Stoffe hinzugekommen, um die erhöhten Anforderungen für mechanische, optische, thermische und elektrische Beanspruchung der mit Riesenschritten fortschreitenden Technik und Wissenschaft zu erfüllen.

Schon DÖBEREINER und später HARCOURT bemühten sich, allerdings mit wenig Erfolg, andere Oxyde in die Gläser einzuschmelzen, offenbar in der Erkenntnis, daß Eigenschaften und Zusammensetzung der Gläser in naher Beziehung zueinander stehen. Aber erst durch die hervorragenden Arbeiten von SCHOTT, der wissentlich und absichtlich von den bis dahin geltenden Regeln und Gebräuchen abwich und nahezu alle chemischen Grundstoffe auf ihre Brauchbarkeit zur Glasbildung studierte, ist man dazu gekommen, daß man durch Auswahl und Menge von Oxyden basischer wie saurer Natur die Änderung der Eigenschaften in gewünschter Weise

sicher in der Hand hat. Die meisten dieser neuen Jenaer Gläser sind besonders dadurch ausgezeichnet, daß als Basen Zink-, Barium-, Antimonoxyd und Magnesia eingeführt sind und ein Teil der Kieselsäure durch Bor- und Phosphorsäure bzw. durch beide gleichzeitig sowie auch Flußsäure ersetzt ist. Die Silicophosphate bzw. -borate neigen aber sehr zum Krystallisieren, so daß es der Innehaltung sehr enger Grenzen und der sorgfältigen Beobachtung und Leitung des Schmelzprozesses bedarf, um sie amorph und als brauchbare Gläser zu erhalten.

Als wesentliche Bestandteile gewöhnlicher Gläser sind daher zu betrachten: Natron bzw. Kali, Kalk bzw. Bleioxyd und Kieselsäure in folgender normaler Zusammensetzung:

Na_2O	CaO	$6\,SiO_2$
12,9	11,6	75,5
K_2O		
18,3	10,9	70,8
	PbO	
13,3	32,7	53,4

In den Spezialgläsern treten als Ersatz ein:

Li_2O	BaO	P_2O_5
Tl_2O	SrO	B_2O_3
	ZnO	F
	MgO	
	Sb_2O_3	
	Al_2O_3	

Als Begleiter der Rohstoffe ist meist noch Fe_2O_3 bzw. Mn_2O_3 im Glase, und zum Zwecke der Färbung werden Verbindungen der verschiedensten chemischen Elemente, besonders der Schwermetalle, in den Schmelzfluß eingeführt. Bezüglich der Verwendung seltener Oxyde sei auf eine Zusammenstellung von SPRINGER (*Sprechsaal* **46**, 476) verwiesen.

Wird nun ein geeignetes Gemenge genannter Stoffe der Hitze ausgesetzt, so wird allmählich Schmelzung eintreten. Die einfachen Vorgänge des Schmelzens einheitlicher Körper sind natürlich nicht vorhanden, sondern die verwickelten, bei denen das Gesetz der Gefrierpunkterniedrigung zur Geltung kommt; nach diesem schmelzen Gemenge von Stoffen niedriger als die reinen Stoffe allein, da zwischen beiden sich ein Gemisch bildet, das sog. Eutektikum, welches bei einer Temperatur, die tiefer als der Schmelzpunkt aller Einzelkörper liegt, flüssig ist. Nach der Verflüssigung des Eutektikums geht der Schmelzvorgang allmählich weiter, bis eine vollständige gegenseitige Lösung eingetreten ist.

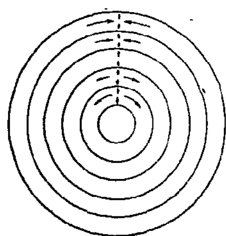


Abb. 351. Entglasung.

Um aus dieser Schmelze Glas zu erhalten, ist die Zeit der Abkühlung wichtig. Eine schnelle Kühlung ist erforderlich, um die nötige Unterkühlung zu erreichen und die Krystallisation, die sog. Entglasung (TAMANN, *Ztschr. Elektrochem.* **10**, 532 [1904]; GÜRTLER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **40**, 268 [1904]), zu verhindern. Dabei entstehen aber Spannungen in den Glasgegenständen, die ihren Gebrauch ohne Nachbehandlung unmöglich machen. Unter Entglasung, die RÉAUMUR bei seinen bekannten Versuchen, Porzellan herzustellen, zufällig gefunden hat, versteht man das Auskrystallisieren einzelner Teile aus dem Glase, welche teils als rundliche Aggregate von Nadeln, teils als einzelne Krystalle auftreten, bzw. die Bildung einer ganz undurchsichtigen, krystallinischen, steinartigen, festen und wenig

spröden Masse (Abb. 351). Die Schmelzen unserer gewöhnlichen Gebrauchsgläser sind nur schwer und unter besonderen Umständen krystallisiert zu erhalten. Die Entglasungen treten daher nur auf bei den in den Schmelzgefäßen befindlichen bzw. auf den Herd gelaufenen Glasresten eines außer Betrieb gesetzten und somit langsam erkalteten Ofens. Zu Dekorationszwecken werden sie aber auch absichtlich erzeugt, indem man die fertigen Glasgegenstände durch Wiederanwärmen auf beginnende Erweichungstemperatur bringt und sie darauf einer sehr langsamen Abkühlung unterwirft (RÉAUMURS Porzellan, Keramo u. a., s. Spezialglas). Man hatte lange Zeit geglaubt und wiederholt versucht, durch Feststellung der Zusammensetzung dieser auskrystallisierten Teile einen Aufschluß über die Natur des Glases erlangen zu können. Da aber die Zusammensetzung bald der des umgebenden Glases gleich war, bald sich wesentlich davon unterschied, war eine Aufklärung nicht zu erlangen und wohl auch kaum möglich.

Durch die schnelle Abkühlung des Glasflusses entstehen Spannungen im Glase, d. h. Verdichtungen und Dehnungen, die bei der geringsten Beanspruchung, schroffem Temperaturwechsel oder auch von selbst ohne äußeren Anlaß unter Zertrümmerung des Gegenstandes zur Auslösung kommen können. Sie sind umso größer, je schneller die Abkühlung erfolgt ist. Ein absichtlich mit großen Spannungen versehenes Material sind die unter dem Namen Glastränen bekannten, tropfenförmigen Körper mit sehr dünnem Schweif, welche durch Eintropfen einer gewissen Menge flüssigen Glases in kaltes Wasser erhalten werden. Dem äußeren Anschein nach unterscheiden sich diese Tränen nicht von gewöhnlichem Glase; sie sind durchsichtig und vertragen auf ihrem dickeren Teil einen ziemlich starken Schlag, ohne zu zerbrechen. Sobald man aber von ihrem dünnen Schweifende die Spitze abbricht, hat das Bestehen der Träne plötzlich aufgehört; mit einer schwachen Detonation sind sämtliche Teile auseinandergerissen, der Tropfen ist in Pulver verwandelt. Diesen ähnlich verhalten sich die sog. Bologneser Fläschchen, kleine, dickwandige, von außen schnellgekühlte Kölbchen, deren empfindlichster Teil die Innenfläche bildet. Um auch die Innenschicht von Hohlkörpern unempfindlich zu machen, hat DE LA BASTIE die noch heißen bzw. wieder auf Rotglut erhitzten Gegenstände in ein etwa 60—70° warmes Öl- oder Glycerinbad gebracht und darin erkalten lassen. Die übertriebenen Hoffnungen auf sein von ihm Hartglas genanntes Erzeugnis sind nicht in Erfüllung gegangen, da auch bei ihm oft Selbstzertrümmerung eintrat. Ein anderes Verfahren hat SIEMENS angewendet, um zu gehärtetem Glase zu kommen, indem er die Glasmasse mit kalt gehaltenen Preßformen in die gewünschte Gestalt bringt, wodurch er auch eine schnelle, aber weniger gefährliche Abkühlung erreicht. Bei den Versuchen, zu einem ebenfalls harten, mechanisch widerstandsfähigen Glase zu gelangen (s. Verbundglas, 1 Aufl., S. 255), hat SCHOTT diese Spannungen genau studiert, worüber ZSCHIMMER (Glasindustrie, Jena 1912) folgende Erklärung gibt:


Abb. 352. Spannungsring. Druck- und Zugspannung einer schnell erkalteten Glaskugel. Aus Glasindustrie, Jena.

Denkt man sich eine Glaskugel aus dünnen Schalen zusammengesetzt und schneller Abkühlung unterworfen, so wird von Moment zu Moment folgendes eintreten (Abb. 352):

1. Die äußere Schicht erstarrt.

2. Die zweite Schicht wird starr, aber nicht ungehindert und nicht ohne Einfluß auf die feste Rinde. Folglich wird die Oberflächenschicht durch das darunter klebende, sich zusammenziehende Glas komprimiert, sie erhält starke Druckspannung. Die festwerdende zweite Schicht wird selbst aber durch den Widerstand der ersten verhindert, sich völlig zusammenzuziehen, und erhält etwas Zugspannung.

3. Unter der zweiten, zunächst noch zuggespannten Schale zieht sich die dritte zusammen, erteilt ihr also eine Druckspannung, die den Zug aufhebt und noch etwas übersteigt, so daß jetzt eine kleine Druckspannung auch auf der zweiten Schale versteinert bleibt. Die dritte Schale dagegen behält wieder Zugspannung.

4. Unter der dritten Schale zieht sich die nächste nun ebenso stark zusammen, daß sie die Zugspannung der oberen Schicht durch den darauf ausgeübten Druck gerade neutralisiert, selbst aber mit Zugspannung erstarrt.

5. Die nun erkaltende fünfte Schicht kann jetzt die Zugspannung nicht mehr aufheben. In der vierten Schicht bleibt Zug, und Schicht fünf wird unter Zug fest. Jede folgende Schale bewirkt dasselbe, so daß nach der Mitte zu immer stärker zuggespannte Schichten entstehen müssen.

Das Resultat ist: Die schnell erkaltete Glaskugel erhält starke tangentiale Spannung, ihre Rinde scheint zusammengedrückt, der Kern gedehnt, dazwischen eine neutrale Schicht. Bei der Zusammenziehung wird aber auch ein radialer Zug von den inneren auf die äußeren Schalen ausgeübt. In der Richtung der Kugelradien haben wir notwendigerweise Zugspannung, so daß schließlich in jedem Punkt der Glasmasse 2 aufeinander senkrechte Hauptspannungen vorhanden sein müssen.

Die unter Druckspannung stehenden Schichten sind mechanisch fester und widerstandsfähiger gegen Temperaturschwankungen, während die unter Zugspannung stehenden Schichten besonders gegen äußere Verletzung außerordentlich empfindlich sind. In entsprechender Weise verhalten sich nun alle Glasgegenstände, da sie alle schnell gekühlt sind, aber nicht in gleichmäßiger Weise. Die Abkühlung erfolgt während der Ausarbeitung der Gegenstände verschieden und ungleich, und die fertigen Stücke verhalten sich so, als ob sie aus verschiedenen Glassorten zusammengesetzt wären, d. h. sie sind außerordentlich empfindlich und zerbrechlich.

Diese Spannungszustände werden nun durch eine geregelte Kühlung vermindert bzw. auf ein unschädliches Minimum herabgesetzt. Für die gewöhnlichen Gebrauchsgegenstände, deren Zerbrechlichkeit nur auf ein Mindestmaß zurückgeführt werden soll, genügt daher eine allmähliche Abkühlung, wie sie von alters her in gebräuchlichen Öfen geübt wird (s. Kühlöfen, S. 764). Bei den Gläsern für wissenschaftliche Zwecke und den feinen technischen Apparaten sind aber auch sehr geringe und vor allem unregelmäßige Spannungen noch sehr störend; so erzeugen sie in den optischen Gläsern unscharfe Bilder und sind bei den Thermometergläsern die Ursache des sog. säkulären Anstiegs des Nullpunktes, d. i. ein allmählicher Anstieg des Nullpunktes durch Zusammenziehung der Glaskugel, in der sich das Quecksilber befindet, eine Bewegung, die jahrelang fortdauert. Um die genannten Fehler zu beseitigen, hat SCHOTT für diese Gläser die Feinkühlung (s. S. 781) eingeführt. Während man durch diese Feinkühlung der Thermometer, das sog. künstliche Altern, den säkulären Anstieg zu verhindern gelernt hatte, stand man einer anderen unangenehmen, immer mehr fühlbar werdenden Eigenschaft gewöhnlicher Thermometer, der sog. Depression des Nullpunktes, noch ratlos gegenüber. Nach einmaliger Benutzung der Thermometer sinkt der Quecksilberfaden unter den angebrachten Nullstrich; bei Gebrauch zeigt es also eine zu tiefe Temperatur. Hervorgerufen wird dieser Fehler durch thermische Nachwirkungen, d. h. die durch Erwärmung eingetretene Ausdehnung der Glaskugel bleibt zum Teil bestehen, sie nimmt also nicht ihre ursprüngliche Größe ein; diese wird erst ganz allmählich innerhalb von Monaten erreicht. WEBER machte mit Nachdruck auf diese Unzulänglichkeit besonders für feine Messungen aufmerksam und zeigte, daß reine Kaligläser eine geringere Depression — 0,08° — zeigten als solche, welche beide Alkalien enthalten — 1° und mehr. WIEBE erweiterte diesen Befund dahin, daß auch reine Natrongläser den ersteren nicht nachstehen. In weiterer Zusammenarbeit mit SCHOTT wurde festgestellt, daß Gläser mit einem sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten eine kaum noch schädliche Depression besitzen.

Der Ausdehnungskoeffizient ist im allgemeinen gering, je nach Zusammensetzung und Kühlung verschieden, bei schnell gekühlten Gläsern größer, bei langsam gekühlten kleiner, ein Unterschied, der mehr und mehr verschwindet mit der abnehmenden Größe des Koeffizienten. Diese kann man nun wesentlich beeinflussen, durch Zuführung von Alkalien erhöhen, durch Zugabe von Borsäure erniedrigen. Durch Herstellung neuer Schmelzen unter Auswahl geeigneter Oxyde in Verbindung mit Borsäure in bestimmten Mengen ist es SCHOTT gelungen, Gläser von großer Widerstandsfähigkeit zu erhalten und ihre Depression auf einen sehr kleinen Betrag herabzudrücken (s. S. 780).

Eine noch größere Änderung in der Zusammensetzung erfuhren die optischen Gläser. Die alten Kron- (Crown-) und Flintgläser waren gewöhnliche Kalk- bzw. Bleigläser. Ersteres hatte seinen Namen von der einer Krone ähnlichen Form

der geöffneten Blase bei der Mondglasherstellung, letzteres nach dem zum Schmelzen verwendeten reinen Feuerstein, dem Flint, erhalten. Die aus diesen geschliffenen Linsen zeigten in hohem Grade die sog. sphärische und chromatische Aberration, daher verband man schon lange (Anfang des 18. Jahrhunderts durch DOLLAND eingeführt) Kron- und Flintglas zu einer Linse. Aber auch bei der sorgfältigst hergestellten Vereinigung der beiden Glassorten zeigen die von der Linse gelieferten Bilder geringe Reste farbiger Ränder, das sog. sekundäre Spektrum, weil die Dispersion in den einzelnen Abschnitten des Spektrums nicht ebenmäßig verläuft. Der blaue Teil des vom Kronglas gelieferten Spektrums erscheint im Verhältnis zum roten erheblich kürzer als beim Flintglas, d. h. man kann mit dem Flintglasprisma das Rot des Kronglasspektrums zur Auslöschung bringen, aber nicht das Blau, wie aus Abb. 353 ersichtlich.

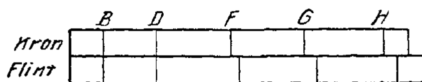


Abb. 353.
Spektrum von Kron- und Flintglas.

Auf diese Mängel hatte ABBE hingewiesen und betont, daß man bei ihrer Behebung an einer Grenze angelangt sei, welche nicht eher überschritten werden könne, bis die Glastechnik neue Gläser mit neuen optischen Eigenschaften liefern würde, die im Gange der Dispersion vollkommen übereinstimmen, d. h. Krongläser mit hoher Brechung und geringer Dispersion und Flintgläser mit der umgekehrten Wirkung. Diese Aufgabe hat SCHOTT gelöst. Er fand, daß Borsäure in den Gläsern eine Verkürzung des blauen Teiles des Spektrums bewirkt, während Fluor und Alkalien das entgegengesetzte Bestreben zeigen. Würde man also in die Flintgläser reichliche Mengen Borsäure, in die Krongläser in entsprechendem Maße Fluor und Alkali einführen und solche Gläser passend zu Linsensystemen vereinigen, so könnte das sekundäre Spektrum beseitigt werden. Die andere Bedingung, Gläser von möglichst wechselnden Verhältnissen zwischen Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, fand ihre praktische Lösung mit der Einführung der Phosphorsäure und des Fluors in die Gläser, welche dadurch die Eigenschaft erhielten, bei hohem Brechungsvermögen eine verhältnismäßig geringe Dispersion zu zeigen. Mit Hilfe solcher Gläser gelang denn auch die Beseitigung des sekundären Spektrums nahezu vollkommen. Die aus Phosphatkron- und Boratflintglas zuerst von ZEISS zusammengesetzten Linsensysteme geben scharfe, ganz farbenreine Bilder. So leicht man nun in optischer Hinsicht vollkommene Gläser machen konnte, war man in chemischer Hinsicht noch sehr gebunden. Während die Herstellung borsäurereicher Gläser keine Schwierigkeiten bietet, ist die Einführung von Fluor in bestimmten Mengen recht schwierig, und die Verwendung größerer Mengen Alkali nicht ratsam, da sie die Angreifbarkeit durch Wasser erleichtern und die Härte herabsetzen. Diese Gesichtspunkte machten es nötig, in den Phosphat- und Boratgläsern die Alkalien ganz oder doch zum größten Teil durch andere Basen zu ersetzen. Als solche erwiesen sich Tonerde, Zinkoxyd und Baryt sehr geeignet. Der Baryt gleicht in physikalischer Beziehung dem Bleioxyd, da er annähernd dasselbe Brechungsvermögen und *spez. Gew.* sowie den gleichen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. In chemischer Beziehung übertrifft er es durch seine Beständigkeit gegen reduzierende Substanzen, dagegen verhält er sich wie ein Alkali im Glase; die dadurch bedingte geringere Widerstandsfähigkeit gegen Wasser wird aber durch die gleichzeitige Verwendung von Tonerde und Zinkoxyd aufgehoben (S. 749). Auch die für die starke Bearbeitung bei der Formgebung nötige Härte bei vollkommener Farblosigkeit ist durch die gewählten Mengenverhältnisse gewährleistet.

Mit der Einführung von Fluor in die Krongläser wurden Gläser erhalten von äußerst niedriger Brechung und hohem Wert ν[1], welche dem Quarz sehr nahe

[1] $\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} = \frac{\text{mittleres Brechungsvermögen der gelben } D\text{-Linie} - 1}{\text{mittlere Farbendispersion}}$

kommen; sie sind im Gegensatz zu reinen Phosphatgläsern haltbar und stehen über den Borosilicatgläsern (ZSCHIMMER, *Sprechsaal* **46**, 770).

In weiterer Verfolgung dieser Arbeiten über den Zusammenhang von Eigenschaften und Zusammensetzung sind neuerdings zahlreiche Untersuchungen mit verfeinerten Meßmethoden besonders von GEHLHOFF ausgeführt worden, mit dem Ergebnis, daß wir alle Eigenschaften mit weitgehender Genauigkeit aus der Zusammensetzung vorausbestimmen können (GEHLHOFF, 60 Jahre *Sprechsaal*).

Eigenschaften. Die Haupteigenschaften guter Gebrauchsgläser sind Durchsichtigkeit, Glanz, Klang und Härte. Wie die Schmelzbarkeit zum größten Teil von dem Gehalte an Kieselsäure abhängt, so sind die genannten Vorzüge hauptsächlich bedingt durch die Art der Basen. Diese sind auch bestimmend für die Unterscheidung von 4 Gruppen gewöhnlicher Gebrauchsgläser mit folgenden allgemeinen Eigenschaften:

Natron-Kalkglas, auch französisches oder Fensterglas genannt, ist, durch dickere Schichten gesehen, meist bläulichgrün gefärbt, von mittlerer Schmelzbarkeit, das härteste der gewöhnlichen Gläser mit geringem Klang.

Kali-Kalkglas, im Handel als böhmischer oder leichter Krystall bezeichnet, ist farblos, strengflüssig, aber nicht so hart wie ersteres, von gutem Klang.

Kali-Bleiglas, meist unter dem Namen Blei- bzw. schwerer Krystall oder Klingglas im Verkehr, ist noch vollkommener farblos als voriges, leicht schmelzbar, weich, aber hervorragend durch Glanz und schönen Klang und durch besonders hohe Lichtbrechung.

Aluminium-Kalk-Alkaliglas oder gewöhnliches Bouteillenglas ist meist stark — rötlichgelb bis dunkelbraun oder hell- bis dunkelgrün — gefärbt, ziemlich schwer schmelzbar, hart und widerstandsfähig, ohne Klang.

Über die Erkennung der Gläser bzw. deren Bestandteile haben MYLIUS und GROSCHUFF (Deutsche Mechanikerzeitung **1910**, 41) einfache analytische Methoden angegeben, auf die hiermit verwiesen sei.

Für die Durchsichtigkeit und den Glanz der Gläser ist der gefährlichste Feind die Feuchtigkeit; sie wirkt nicht rasch, aber der Zahn der Zeit nagt wie an allem auch am Glase. Nach längerer Zeit können Gläser ihren Glanz verlieren, die Politur der Krystallgefäße geht verloren; die ursprünglich farblosen, durchsichtigen Gläser werden irisierend, zeigen im Sonnenlicht alle Farben des Regenbogens oder werden infolge einer entstandenen, sie bedeckenden Haut trübe und undurchsichtig. Bei gutem Glase vergehen Jahrhunderte, ehe solche Zersetzungen stattfinden, bei schlechten Sorten treten sie rasch, schon nach wenigen Jahren auf. Zur Vermeidung solcher Fehler ist es daher unerläßlich, die Gläser in den früher angegebenen Verhältnissen zu erschmelzen und die größte Sorgfalt bei ihrer Herstellung zu beobachten. Die nach den heutigen Erfahrungen verfertigten Gegenstände erfüllen wohl die weitestgehenden Ansprüche, nicht so die antiken Gläser, die aus Unkenntnis der Verhältnisse der leichteren Schmelzbarkeit wegen viel zu alkalireich dargestellt wurden. Im Anfang dieses Jahrhunderts wurden häufig Klagen laut von Seite der Museumsverwaltungen über Beschädigungen antiker Kunstgegenstände aus Glas. Man bezeichnet diese direkt als kranke Gläser, für deren Heilung man Mittel und Wege sucht.

PAZAURECK (Mitt. d. Nordböhmischen Gewerbemuseums, Reichenberg 1903; *Sprechsaal* **46**, 1742 [1903]) unterscheidet 3 Arten solcher Gläser: 1. die Gläser mit Schönheitsfehlern, 2. die ursprünglich gesunden, oft auch von Schönheitsfehlern freien Gläser, die durch unzweckmäßige Behandlung krank geworden sind, und 3. die mit eigentlichen Konstitutionskrankheiten behafteten Gläser von tadelnswerter Zusammensetzung. Die Schönheitsfehler der Gläser bestehen aus allerlei Bläschen, unverschmolzenen Sandkörnchen oder anderen Fremdkörpern. Die Krankheit der zweiten Gruppe ist durch falsche Behandlung hervorgerufen, meist durch unsachgemäßes Reinigen neuaufgefundener alter Gegenstände, in denen oft noch Reste von Öl u. s. w. vorhanden gewesen sind, mittels scharfer Lösungen von alkalischen Seifen oder gar von Laugen. Das Gegenmittel ist hier sehr einfach und besteht in einer zweckmäßigen Reinigung, vor allem in nachherigem sorgfältigen Trocknen unter sachverständiger Aufsicht und Aufbewahren der Gefäße in möglichst staubfrei verschlossenen Schränken. Die Krankheit der letzten Gruppe liegt in der falschen Zusammensetzung.

Die leichter erkrankten Gläser zeigen einen bräunlichen violetten oder rauchtopasartigen Farbenstich. Der Grund hierfür liegt in schlecht gewählten oder unrichtigen Mengenverhältnissen der Entfärbungsmittel. Aber auch richtig farblos fertiggestellte Gläser färben sich unter der Wirkung des direkten Sonnenlichtes, so vor allen manganhaltige Gläser violett, bleihaltige bräunlich, selenhaltige sollen für einen überseeischen Transport überhaupt ungeeignet sein. Es ist nachgewiesen, daß nur dem Licht die Wirkung zukommt, nicht etwa Wärme- oder Sauerstoffzufuhr, und daß Strahlen, wie die der Quecksilberlampe und des Radiums, letzteres sogar in vollständig manganfreien Gläsern, ebenfalls Färbungen hervorrufen. Über die Ursachen s. S. 749. Die gefährlichste Krankheit zeigen diejenigen Gläser, bei denen nicht nur die Entfärbungsmittel eine Rolle spielen, sondern das Mischungsverhältnis der Grundstoffe falsch ist. Es treten je nach Dauer der schädlichen Einflüsse und der Zusammensetzung folgende Fehler auf: Mattwerden der Oberfläche bis vollständig milchige Trübung, Entstehen von haarnetzartigen Sprüngen und Rissen, Abblättern der Epidermis und schließlich Zerfallen des ganzen Gegenstandes. Durch die falsche Zusammensetzung der Glasmasse ist die Krankheit unheilbar geworden, und man muß sich darauf beschränken, die Stücke so gut wie möglich zu erhalten bzw. bei ähnlichen, scheinbar noch gesunden Gläsern den Ausbruch der Krankheit zu verhüten. Dazu ist es notwendig, die Einwirkung des direkten Sonnenlichts und der Atmosphäre in gut verschließbaren Schränken, in denen man Schälchen mit geschmolzenem Chlorcalcium oder Pottasche aufgestellt hat (Schwefelsäure wird nicht empfohlen), abzuschließen. Die neueren Versuche, mit einem Lacküberzug den Abschluß zu erreichen, sind noch nicht vollständig erledigt, es scheint aber, als ob Zaponlack den erhofften Erfolg gewährleistet.

Die Ursache liegt nicht in einer ansteckenden Krankheit, wie mancherseits behauptet wurde, sondern, wie dem Chemiker längst bekannt, an der Löslichkeit der zu alkalireichen, antiken Gläser, deren Analyse folgende Zusammensetzung ergab:

	Ägyptischer Glasstab	Pompejanisches Glas	Normalglas
SiO_2	72,3	69,43	75,5
Na_2O	20,83	17,31	12,9
CaO	5,77	7,24	11,6
Al_2O_3	1,19	3,55	
Fe_2O_3	0,5	1,15	

Die Löslichkeit des Glases in Wasser, schon von SCHEELE und LAVOISIER erkannt, ist Gegenstand immer größerer wissenschaftlicher Forschung geworden. Eine ausführliche Zusammenstellung mit Angabe der sehr umfangreichen Literatur gibt SPÄTE, 60 Jahre *Sprechsaal* 1927.

WEBER (*Dinglers polytechn. Journ.* **171**, 120) beobachtete die mehr oder weniger starke Beschlagbildung, welche durch Dämpfe rauchender Salzsäure hervorgerufen wurde. KOHLRAUSCH (*B.* **24**, 3560 [1891]) ermittelte die Menge der von Wasser gelösten Stoffe durch die Änderung der Leitfähigkeit. MYLIUS und FOERSTER bestimmten durch eine neue titrimetrische bzw. colorimetrische Methode — die Eosinprobe von MYLIUS — die Menge des gelösten Alkalis. ZSCHIMMER (*Ztschr. Elektrochem.* **1905**, 629) hat für die Untersuchung optischer Gläser eine der Verwendung dieser am meisten entsprechende Art, die Einwirkung feuchter Luft, studiert und die dadurch hervorgerufenen Veränderungen der Oberfläche des Glases — Tröpfchenbildung — mikroskopisch verfolgt. Seit Kriegsbeginn setzen dann die Arbeiten von Amerikanern und Engländern (CANWOOD, TURNER, WALKER, PEDDLE) ein, die jedoch keine Neuerungen bringen, sondern darauf ausgehen, schnell ausführbare Standardmethoden aufzustellen, denen meist die Grießmethode von MYLIUS zugrunde liegt, welche auch deutsche Forscher neuerdings empfehlen (ENNS, KEPPELER, FISCHER und TEPOHL).

MYLIUS und FOERSTER (*B.* **22**, 1107 [1889]; **24**, 1482 [1891]). Als Analysenmaterial wurde Glaspulver von bestimmtem Korn verwendet in einer Menge, welche der gleichen Oberfläche entsprach, und mit 70 cm^3 siedenden Wassers 5[h] lang behandelt.

	Gelbes alkalireiches Glas	Schlechtes Thüringer Glas	Flaschenglas von SCHILLING	Böhmisches Glas von KAVALIER
SiO_2	60,49	69,92	75,2	78,3
Na_2O	15,41	16,50	11,9	1,4
K_2O	13,25	6,6	4,2	13,3
CaO	5,42	3,75	8,3	6,8
Gesamtbasen auf 6 SiO_2	3	2,01	1,79	1,28
Verhältnis CaO: Alkali	1 : 3,4	1 : 5,45	1 : 1,73	1 : 1,46
In 60 cm^3 Gelöstes in *mg*	249	91,4	11,7	10,8
davon Alkali	157,5	77,1	6,5	5,3

Einige der wichtigsten Resultate der außerordentlich umfangreichen Arbeiten von KOHLRAUSCH sowie MYLIUS und FOERSTER seien hier im Auszug gegeben.

Die Tabellen (S. 748 und unten), bei denen das Verhältnis von Kieselsäure zu den Basen insgesamt sowie die Art der Basen und ihr Verhältnis zueinander zur Anschauung gebracht sind, zeigen die oft erheblichen Löslichkeitsunterschiede verschiedener Glassorten und mögen zur Ergänzung der Schlußfolgerungen aus der Untersuchung dienen.

KOHLRAUSCH (*Ann. Physik* [2] 44, 577 [1891]).

Der gleichen Oberfläche entsprechende Mengen Glaspulver wurden mit der 20fachen und dann 3mal mit der 100fachen Menge Wasser stehen gelassen, von jedem unter den gleichen Bedingungen mit dem Glaspulver in Berührung gewesenen Wasseraufguß die Leitfähigkeit bestimmt und aus diesen Einzelbestimmungen die Summe K gezogen.

	Gutes Flaschenglas, alt, längere Zeit mit Wasser in Berührung gewesen	Thüringer Glas A aus Gehlberg	Thüringer Flaschenglas aus Stützerbach	Schlechtes Flaschenglas	Bleikrystallglas	Englisches Leichtflint	Sehr schweres Flint	Schwerstes Flint
						Jenaer Schmelzen		
Auf 6 SiO_2 Basen . .	2,2	2,17	2,85	2,29	1,80	1,88	3,16	5,78
davon Al_2O_3 . . .	0,44	0,32	0,20	0,17	—	—	—	—
bzw PbO	—	—	—	—	0,9	1,14	2,73	5,78
CaO, MgO, Al_2O_3 zu K_2O, Na_2O	1 : 0,9	1 : 1,1	1 : 1,62	1 : 3,6	—	—	—	—
$PbO : K_2O$	—	—	—	—	1 : 0,98	1 : 0,64	1 : 0,17	1 : 0
K	170	220	640	2300	350	130	9	1

Die Wirkung des Wassers ist die, daß zunächst Alkali als Hydroxyd aus dem Glase gelöst wird, welches nun einen sekundären hydrolytischen Spaltungsprozeß veranlaßt, indem einesteils Kieselsäure in Lösung gebracht wird, andernteils das rückständige Glas hydratisiert wird. Die Tatsache, daß zuerst Alkali gelöst wird, spricht dafür, daß die Angreifbarkeit der Gläser mit der Löslichkeit der vorhandenen Oxyde in Wasser in Zusammenhang steht, daß die Löslichkeit umso größer ist, je höher der Gehalt an wasserlöslichen Verbindungen ist und je größer wieder deren Löslichkeit in Wasser ist. Diese wichtige Erkenntnis ist vollauf bestätigt worden durch den Befund, daß Barytgläser leichter angreifbar als Kalkgläser und die Tonerde- und besonders die Blei- und Zinkgläser unangreifbar sind. Sie ist daher besonders zur Geltung und Beachtung gekommen beim Erschmelzen der neueren, optisch und thermisch wichtigen Spezialglassorten.

In weiterer Verfolgung der Untersuchungen hat FOERSTER (*B.* 25, 2494 [1892]) noch die Wirkung chemischer Agenzien auf die Gläser studiert und gelangt zu folgenden Schlüssen:

Lösungen von Alkalihydroxyden lösen sehr viel stärker als Wasser, u. zw. in der Reihenfolge: $NaOH$, KOH, NH_4OH, $Ba(OH)_2$, erheblich mehr bei Steigerung der Temperatur und Konzentration, während bei gewöhnlicher Temperatur *konz.* Laugen weniger als verdünnte lösen.

Alkalicarbonate wirken sehr verschieden, aber ihr Angriff wird durch kleine Mengen Tonerde (2–3%) wesentlich herabgesetzt.

Salze wirken sehr verschieden, besonders zersetzend Natriumhydrophosphat.

Säuren mit Ausnahme der Flußsäure, welche Glas löst, greifen unter allen Umständen unabhängig von Art und von Konzentration schwächer an als Wasser.

Durch Einwirkung des direkten Sonnenlichts während eines langen Zeitraums sind Veränderungen des Glases, besonders an alten Fensterscheiben, beobachtet worden, die sich durch eine starke violette Färbung kenntlich machten. Man führte diese früher auf die Umwandlung von Manganoxydul in Manganoxyd zurück. Nachdem aber gleiche oder ähnliche Färbungen von Glas durch Kathoden- bzw. Radiumstrahlen nachgewiesen sind, neigt man, besonders auch gestützt durch die Arbeiten von SIEDENTOPF (*Physikal. Ztschr.* 6, 855 [1905]) über blaues Kochsalz, der Ansicht zu, daß die Färbung durch feinverteiltes Natrium hervorgerufen wird. Neuerdings ist aber der alten Auffassung das Wort gesprochen worden, s. S. 748.

Die Härte des Glases steigt im allgemeinen mit dem Gehalte an Kieselsäure und wird am meisten herabgesetzt durch Bleioxyd. Stets ist die äußere Oberfläche, welche sich beim Erstarren des Glases bildet, härter als das Innere.

Das Leitungsvermögen des Glases ist sowohl für Wärme wie für Elektrizität sehr gering. Alkalireiche Gläser sind, offenbar wegen der leichteren Wasseraufnahme, weniger gute Isolatoren als alkaliarme. Mit steigender Temperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit mehr und mehr zu, ist schon vor dem Erweichungspunkte merklich und im geschmolzenen Zustande so erheblich, daß das Glas dann als guter Leiter bezeichnet werden kann.

Die Durchlässigkeit für Gase ist beim Glase gleich Null. Nach QUINCKE waren selbst bei Drucken bis zu 126 *Atm.* keine wägbaren Mengen Kohlendioxyd bzw. Wasserstoff durch die Glaswände der Gefäße hindurchgegangen.

Die Zug- und Druckfestigkeit ist sehr erheblich. Nach CAILLETET ist der Widerstand größer gegen einen Druck von außen, geringer gegen den von innen. MENDELEJEW hat nachgewiesen, daß die Widerstandsfähigkeit gegen inneren Druck, besonders bei Glasröhren, von einer gewissen Wandstärke, die ein bestimmtes Maximum und Minimum nicht überschreiten darf, bedingt ist; so ertrugen Röhren mit 1,3—1,9 *mm* Wandstärke Drucke bis zu 200 *Atm.*

Die Elastizität und Biegsamkeit des Glases ist abhängig von der Dicke. Gewöhnlich wird Glas als spröde bezeichnet; die Sprödigkeit nimmt aber mit der Dicke sehr rasch ab, und in ganz dünnen Blättchen oder Stäbchen ist Glas ausgezeichnet elastisch und, zu den feinsten Fäden ausgezogen, so biegsam, daß man es spinnen kann (sog. Glaswolle). Ein und dieselbe Glassorte ist umso spröder, je schneller die Masse abgekühlt wurde.

Das *spez. Gew.* des Glases schwankt bei den Alkalikalkgläsern zwischen 2,4 bis 2,6, steigt bei den Bleigläsern auf 3—3,8 und erreicht in den Thalliumgläsern den hohen Wert von 5,6. Außer von der Zusammensetzung ist auch hier die Art der Abkühlung von Einfluß, u. zw. ist das *spez. Gew.* umso höher, je langsamer das Glas erkaltet ist.

Über die besonderen optischen, thermischen Eigenschaften sowie über Absorptions- und Reflexionserscheinungen sei auf die Darlegungen bei den betreffenden Spezialgläsern verwiesen.

Rohmaterialien. Für die gewöhnlichen, auf dem Wege der Massenfabrikation hergestellten Gläser kommen als Bestandteile Kieselsäure, Kalk, Alkalien, Bleioxyd und Tonerde in Betracht. Von diesen kommen Kieselsäure, Kalk und Tonerde als in der Natur weit verbreitete Mineralien, die Alkalien und Bleioxyd als chemische Produkte zur Verwendung.

Das Billigste ist fraglos, natürlich vorkommende Gesteine unter Zusatz der ihnen fehlenden Bestandteile zu verschmelzen, wie es ein französischer Fabrikant auf Vorschlag von CHAPTAL in Montpellier schon Ende des vorigen Jahrhunderts getan hat. Nach kurzer Zeit aber mußte die Fabrikation wegen starke Mängel des Produkts wieder aufgegeben werden, offenbar durch einen Wechsel in der Zusammensetzung der verwendeten Lava. Die Verschmelzung von Gesteinen ruhte dann, bis FR. SIEMENS mit Erfindung seines Ofens 1856 die Anwendbarkeit solcher Materialien im großartigen Fabrikbetriebe zeigte, indem er seine Glashütte auf die Verschmelzung von Phonolithen und Graniten gründete. Seinem Beispiele folgend, verarbeitet man heute vielfach Gesteine sowie Hochofenschlacken mit Erfolg. Wegen der nie fehlenden Beimengungen, hauptsächlich Eisenverbindungen, welche diese Rohstoffe enthalten, wird natürlich stark gefärbtes Glas erhalten, welches nur zur Flaschenfabrikation geeignet ist. Für die Herstellung weißen Hohl- bzw. Tafelglases ist Grundbedingung, möglichst reine Materialien zu verwenden.

Als Kieselsäure kommt Quarzit, Feuerstein, Quarzsand und Sand in Betracht. Sie müssen alle zu feinstem Pulver gemahlen werden. Der Quarzit ist hauptsächlich

der Rohstoff für die Glasindustrie in Böhmen, in dessen Urgebirgen große Mengen vorkommen; an anderen Orten dient der Feuerstein als dessen Ersatz. Beide Mineralien sind sehr hart und schwer zu zerkleinern; sie müssen daher vorher durch „Abschrecken" mürbe gemacht werden. Quarzsande und Sande kommen an vielen Orten in großer Reinheit vor, so vor allem am Nivelstein bei Aachen, bei Dörentrup in Lippe und Hohenbocka in der Lausitz, in bester Ware von folgender Zusammensetzung:

	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3
Nivelstein	99,975	0,009	0,01	0,006	–
Dörentrup	99,75	0,015	–	–	0,035
Hohenbocka	99,71	0,0139	0,037	0,0048	0,04

Von außerdeutschen Fundorten sind zu nennen Fontainebleau, Nemours in Frankreich, die Insel Wight in England, Berkeley Springs in Amerika und mehrere Lager in Australien. Weniger reine Sande, hauptsächlich tonige Bestandteile enthaltende, können vorteilhaft durch Schlämmen gereinigt werden, während eisenhaltige nicht, wie vorgeschlagen, durch Behandlung mit Salzsäure gebrauchsfähig werden, da das Eisen zum größten Teil als darin unlösliches Silicat vorhanden ist. Sehr bemerkenswert ist der in Thüringen verarbeitete Sand von Martinroda

(SiO_2 91,38, Al_2O_3 3,66, Fe_2O_3 0,47, CaO 0,31, K_2O 2,99, Na_2O 0,5),

der nennenswerte Mengen von Feldspat enthält, also alkali- und tonerdereich ist, welche Bestandteile dem damit verschmolzenen Glase gerade die vorzüglichen Eigenschaften geben, die es zur Herstellung chemischer Apparate geeignet machen.

Soll die Tonerde in einen sonst tonerdefreien Glassatz eingeführt werden, so geschieht es nicht in Form der chemisch reinen Substanz, sondern als Kaolin und Feldspat.

Der Kalk wird in Gestalt von Kalkstein, Marmor und Kreide verwendet, von denen der letzteren wegen ihrer leichten Zerkleinerungsfähigkeit und ihres meist genügenden Reinheitsgrades, so vor allem dem Rügener Produkt, der Vorzug gegeben wird. Der Kreide an Reinheit bei weitem nicht gleichkommend ist der die meisten Fremdkörper enthaltende Kalkspat, während der Marmor als reinstes Naturprodukt sie wesentlich übertrifft. Das früher als vorteilhaft gepriesene Brennen der Carbonate zu Ätzkalk und Löschen dieses zu Pulver in der Annahme, daß Calciumhydroxyd in dieser feinen Form besser reagiere, ist nie Allgemeingut geworden, sondern wohl nur in einzelnen Fällen der bequemen Zerkleinerung der harten Mineralien wegen zur stehenden Gepflogenheit geworden. Die große Feinheit spielt bei dem Schmelzprozeß keine Rolle, da auch grob gepulverter Kalk mit fein gemahlener Kieselsäure sich leicht umsetzt. Die leichtere Reaktionsfähigkeit des Calciumoxyds aber ist zu gering, den Vorteil aufzuwiegen, den das beim Verschmelzen aus dem Carbonat entweichende Kohlendioxyd zu der Mischung der Masse beiträgt.

Als Alkalien kommen hauptsächlich für bessere Waren die Carbonate in Betracht, als Natriumquelle auch Natriumsulfat. Während dieses bei den üblichen Temperaturen noch leicht umgesetzt wird, tritt das Kaliumsulfat dabei kaum in Reaktion, so daß für Kaligläser ausschließlich Pottasche zur Verwendung gelangt.

Da Natriumsulfat früher ein Zwischenprodukt des LE-BLANC-Sodaprozesses war, konnte bei dem bestehenden großen Preisunterschied von Soda und Sulfat damit eine erhebliche Ersparnis erzielt werden. Heute aber ist dieser Prozeß durch das Ammoniaksodaverfahren fast vollständig verdrängt, und Sulfat wird nur noch bei der Gewinnung von Salzsäure und aus Rückständen der Kaliindustrie ($MgSO_4 + NaCl$) erhalten. Da auch Nachfrage und Angebot vielfach eine Umwälzung in der chemischen Industrie hervorgebracht haben, ist die Verschmelzung von Soda nicht kostspieliger als die von Sulfat, zumal wenn man die wegen der leichteren Einschmelzarbeit erhebliche Ersparnis von Heizmaterial hinzurechnet, ganz abgesehen von der Verschwendung der entstehenden schwefligen Säure und ihrer Schädlichkeit für die Vegetation. Aber Gewohnheit, Erfahrung, vor allem bei den Färbungen,

mit den für die Sulfatschmelze eingerichteten Öfen, welche ohne weiteres keinen Vorteil bei der Sodaverschmelzung erhoffen lassen, u. a. bringen es mit sich, daß auch heute noch vorwiegend in der Flaschenindustrie mit Sulfat gearbeitet wird. Das gewöhnlich in Eisenpfannen hergestellte Produkt ist unrein; für weiße Gläser muß entweder Bleipfannensulfat oder das durch Umsetzung von Magnesiumsulfat mit Kochsalz gewonnene genommen werden. Die Reinigung des Rohsulfats durch Fällen des Eisens aus seiner Lösung mittels Kalks und Eindampfen des Filtrats ist wohl nur noch selten in Gebrauch.

Das bei der Verschmelzung von Sulfat notwendige Reduktionsmittel, die Kohle, muß für weißes Glas eisenfrei sein und wird als feingepulverte Holzkohle verwendet. Steinkohle, Koks, Anthrazit sind stets eisenhaltig, und es wäre widersinnig, raffiniertes Glaubersalz mit diesen zu verarbeiten.

Das Bleioxyd, aus welchem die feinsten Waren, Krystallgläser und optische Gläser, erschmolzen werden, muß besonders rein sein. Es wird weniger in Form von Glätte als von Mennige verwendet. Erstere enthält oft kleine Mengen metallischen Bleies, welches das Glas trübe und mißfarbig macht; auch wird sie leicht im Schmelzfluß durch irgendwelche zufällig vorhandenen organischen Körper zu Metall reduziert. Die Einwirkung der schädlichen Stoffe wird aber durch Verwendung von Mennige aufgehoben, da diese durch Sauerstoffabgabe eine starke Oxydation ausübt.

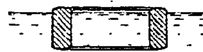
Als weitere Rohmaterialien zur Herstellung von Spezialgläsern kommen dann noch die eingangs erwähnten Stoffe in Betracht, welche meist als reine, chemisch hergestellte Verbindungen zur Verwendung gelangen, sowie die fluorhaltigen Materialien. Diese werden einesteils gebraucht, um dem Glase optisch wertvolle Eigenschaften zu verleihen, andernteils nur, um die Schmelzung zu erleichtern. Als geeignete Rohstoffe dienen Flußspat und Kryolith unter Beobachtung gewisser Vorsicht (s. S. 773). Eine andere Verwendung finden diese sowohl wie auch reine Salze, besonders Ammonbifluorid, zur Bearbeitung fertiger Glasgegenstände durch Ätzung (s. Gravierung und Mattierung). Zu diesen zur Glasbildung außer letzteren notwendigen Stoffen kommen nun noch einige andere hinzu, wenn man auch bei Verwendung schwach eisenhaltiger Rohmaterialien ein möglichst farbloses Glas erzielen und dieses tunlichst homogen und blasenfrei erhalten will. Man bezeichnet sie daher als Entfärbungs- und Läuterungsmittel. Als solche dienen: Arsenige Säure, Braunstein, Salpeter als oxydierende Mittel; Braunstein, Nickel-, Cer- und Neodymoxyd und selenige Säure bzw. Selen als Entfärbungsmittel, obgleich sie selbst farbiges Glas erzeugen. Die Wirkung der genannten Körper wird in dem späteren Abschnitt über das Einschmelzen erläutert.

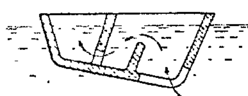
Das Einschmelzen und Kühlen des Glases. Die nach den angegebenen Verhältnissen zusammengesetzte Mischung der Bestandteile heißt der Glassatz. Das Mischen geschieht für Herstellung gewöhnlicher Gläser mittels Handarbeit durch einfaches Durcheinanderschaufeln; für alle besseren Gläser ist es aber mit großer Sorgfalt auszuführen, wozu man sich besonderer Mischmaschinen bedient. Dem fertigen Glassatz pflegt man dann Glasbrocken zuzusetzen, indem man diese oberflächlich in ihm verteilt. Sie bestehen aus Bruchglas und anderen Abfallgläsern oder Herdglas, worunter man die aus einem zerbrochenen Hafen ausgelaufene, auf der Ofensohle, dem Herd, sich ansammelnde Glasmasse versteht. Der Zusatz geschieht, um die Schmelzung einzuleiten und zu erleichtern. Für feines, weißes Glas muß natürlich eine sorgfältige Auswahl der Bruchstücke getroffen werden. Der Glassatz gelangt nun in besonderen Gefäßen, den Glashäfen bzw. der Glaswanne, zum Einschmelzen. Dabei sind 2 Zeitabschnitte zu unterscheiden: das Gemengeschmelzen und das Lauterschmelzen.

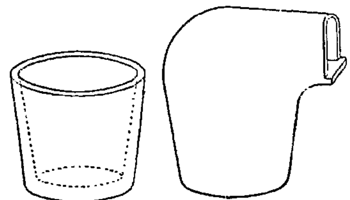
Da die trockene Mischung einen erheblich größeren Raum als das geschmolzene Glas einnimmt, kann sie nicht auf einmal, sondern nur portionsweise in den Hafen eingetragen werden, wobei darauf zu achten ist, daß die vorher eingebrachte

Menge vollkommen heruntergeschmolzen ist, ehe eine neue hinzukommt. Durch Außerachtlassen dieser Vorsicht würde ein Fehler, das Steinigwerden, entstehen, welches dadurch zustande kommt, daß unzersetztes, nur oberflächlich zusammengesintertes Gemenge in kleinen Stückchen im Glase verteilt bleibt. SCHOTT hat die merkwürdige Tatsache festgestellt, daß die Körnchen, welche in dem geschmolzenen, schon glasig zu nennenden Teil herumschwimmen, im Innern noch vollständig trocken und pulverig sind und mit Salzsäure Kohlendioxyd entwickeln, also unzersetztes Carbonat enthalten. Bei diesem Gemengeschmelzen entwickeln sich reichliche Gasmengen; aber die Schmelze ist noch weit entfernt von der richtigen Beschaffenheit des Glasflusses; daher hat nun das Lauterschmelzen einzusetzen durch Erhöhung der Temperatur, wobei sich die Gasentwicklung bedeutend steigert. Um das Entweichen der Gase vollständig zu machen und das Glas blasenfrei zu erhalten, muß die Ofenhitze auf ihren Höchstwert gebracht werden, so daß die Schmelze völlig dünnflüssig wird. In den früher gebrauchten Öfen gelang dies nicht gut, weshalb alte Gläser so viele Blasen enthalten. Schließlich kommt die Gasentwicklung zu Ende; das Glas wird blank. Bei der Sulfatverschmelzung schwimmt dann die sog. Glasgalle, welche im wesentlichen aus unzersetztem Glaubersalz und Gips besteht, obenauf und wird ebenso wie Verunreinigungen, die sich vom Hafen abgelöst haben oder von der Decke des Ofens hineingefallen sind, abgeschöpft. Die nun klare Schmelze ist noch in verschiedenen Tiefen ungleich zusammengesetzt und von wechselndem *spez. Gew.*, ein Umstand, der Schlierenbildung in den daraus gefertigten Stücken zur Folge hat. Um diesen Schönheitsfehler zu vermeiden, ist nun noch eine gute mechanische Durchmischung der Masse erforderlich, welche durch eine lebhafte, künstliche Gasentwicklung erreicht wird. An die Stelle des dafür früher häufig angewendeten Arseniks ist heute wohl mit gleichem Erfolge die Einführung einer Kartoffel mittels eines polierten Eisenstabes bis auf den Boden des Hafens üblich.

Die Zeit für die ganze Schmelzung ist nach Menge und Art des schmelzenden Glases verschieden und wechselt zwischen 12–30^h. Dieses frisch geläuterte Glas ist außer zum Gießen zur Ausarbeitung viel zu dünnflüssig und muß daher bei verminderter Ofenhitze so weit abkühlen, bis es die genügende Zähigkeit angenommen hat, um es aus den Schmelzgefäßen entnehmen zu können. Dabei ist von Wichtigkeit, daß auch die geringsten Mengen schwimmender Verunreinigung von der Entnahmestelle ferngehalten werden. In den Häfen geschieht dies durch Einlegen von Schamotteringen (Abb. 354), in den Wannen durch Schiffchen (Abb. 355). Es sind dies Einrichtungen, durch die das flüssige Glas gezwungen wird, von unten bzw. noch in Wellenbewegung nachzudringen, wobei eine nochmalige Durchmischung stattfindet.


Abb. 354. Kranz für Glashäfen.


Abb. 355. Schiffchen für Glaswannen.


Abb. 356. Glashäfen.

Die Häfen (Abb. 356) sind entweder einfache, offene, etwas konische Tiegel von etwa 60–80 *cm* Höhe und einem Fassungsraum von 400–800 *kg* Glasfluß oder oben mit einer seitlichen muffelförmigen Haube versehene Gefäße von wechselnder, den Bedürfnissen entsprechender Größe, welche zum Einschmelzen von leicht reduzierbaren Glasflüssen, besonders Bleigläsern, dienen. Ihre Herstellung muß außerordentlich sorgfältig geschehen, damit sie den großen Ansprüchen, dem Druck und chemischen Angriff des Glasflusses bei hoher Temperatur zu widerstehen, genügen. Sie werden aus stark mit Schamotte gemagertem, feuerfestem, besonderem Ton (Grünstädter Hafenton) mit der Hand geformt, sehr vorsichtig und äußerst langsam getrocknet und schließlich in einem Temperofen ganz allmählich auf Rotglut gebracht und in diesem Zustande mit einer fahrbaren Gabel in den glühenden Schmelzofen eingesetzt. Die oft versuchte maschinelle Fabrikation durch Pressen hat zu keinem günstigen Ergebnis geführt, während die nach den neueren Gießverfahren – Verflüssigung der Tonmasse mittels Alkalis – hergestellten Häfen mehrfach eingeführt sind.

Die Schmelzöfen. Die ältesten Öfen waren höchst einfache, mit Holzkohlenfeuerung versehene Einrichtungen, denen dann später solche mit Steinkohlenrostfeuerung folgten, deren Betrieb recht kostspielig war. Den Hauptgesichtspunkten, viel Glas in wenig Raum und kurzer Zeit zu schmelzen, haben sie nur wenig entsprechen können. Erst die Einführung der Regenerativgasöfen durch SIEMENS bzw. Rekuperativöfen hat diese Anforderungen befriedigt und die Entwicklung der Glasschmelzkunst zum fabrikmäßigen Großbetriebe ermöglicht. Über die Gewinnung des Generatorgases s. Kraftgas, über die Arbeitsweise der SIEMENSschen Regenerativfeuerung s. Bd. IV, 267, Abb. 207 ff. Hier möge die schematische Darstellung der heutigen Öfen genügen.

Abb. 357 stellt einen Hafenofen dar, bei dem die Schmelzgefäße, die Häfen *h*, auf Bänken stehen. Unterbau und Seitenwände sind aus feuerfestem Material, die Decke oder Kappe aus Dinassteinen und die Bänke meist aus Sandsteinen gebaut; letztere sind nach außen zu schräg abfallend behauen, um das aus den Häfen etwa ausfließende Glas, das Herdglas, an die kältere, weniger empfindliche Ofenwand abzuführen, wenn dafür nicht besondere Taschen eingebaut sind. In den Wänden sind einerseits die Zuführungsöffnungen für Gas und Luft, andererseits Arbeitslöcher *a* angebracht, die zum Entnehmen der Glasschmelze aus dem Hafen dienen. Um diese in dem Ofen aufstellen bzw. wegnehmen zu können, sind große Öffnungen vorgesehen, die nachher vermauert werden; um während des Betriebes die etwa notwendig werdende Änderung der Stellung der Häfen ausführen zu können, sind noch besondere, sonst ebenfalls verschlossene Aufbruchlöcher vorhanden.

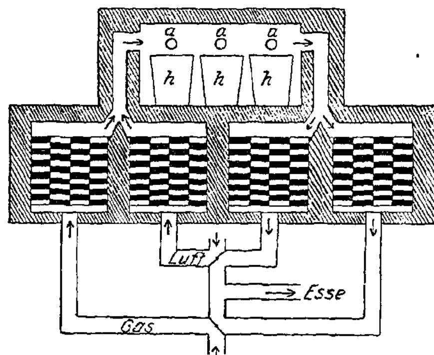
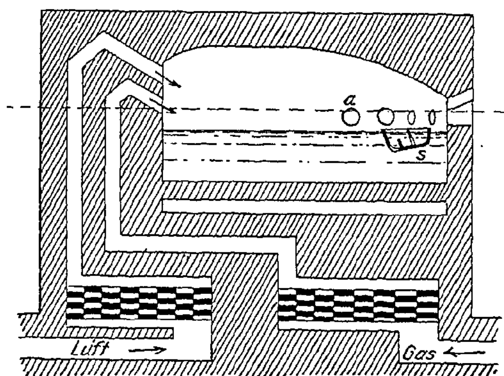


Abb. 357. Hafenofen mit SIEMENS-Regenerativfeuerung. *a* Arbeitslöcher; *h* Glashäfen.

Diese für alle besseren Gläser unentbehrlichen Öfen gestatten, obschon sie ständig im Feuer stehen, nur einen unterbrochenen Betrieb in der Fabrikation von Gegenständen, insofern man, wie früher angegeben, einschmelzen, läutern und ausarbeiten muß. Den damit verbundenen Zeitverlust und die schnelle Abnutzung der Öfen durch die dem eigenen Betriebe notwendigen wechselnden Hitzegrade hat SIEMENS mit seinem Wannenofen zur Herstellung von Massenartikeln in großartiger Weise beseitigt, dessen Einrichtung aus Abb. 358 zu ersehen ist.

Die Schwierigkeit, ein einziges so großes Schmelzgefäß aus Ton haltbar aus einzelnen Steinen herzustellen, ist dadurch überwunden worden, daß Boden und Wände durch besondere Luftkanäle gekühlt werden; etwa durch die Fugen dringende Schmelze erstarrt dann dald zu festem Glase, welches eine genügende Dichtung bildet. Auch der Angriff der Wanne wird wesentlich verlangsamt, da außer



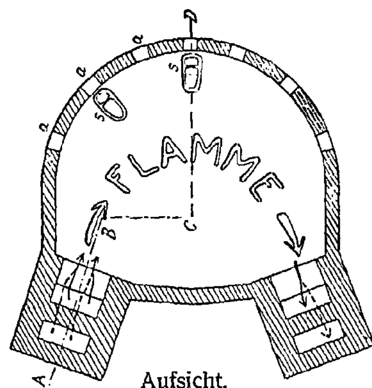


Abb. 358. Wannenofen. Schnitt *A B C D*; *S* Schiffchen; *a* Arbeitslöcher.

an der Schmelzoberfläche keine wesentliche Einwirkung durch das an den Wänden gekühlte und steife Glas mehr stattfindet. Die Wanne wird hier und da auch durch Einbauen von 2 Zwischenwänden in eine 3teilige umgewandelt, so daß es möglich ist, in jedem Abteil einen besonderen Glasfluß zu verschmelzen.

Mit diesen Öfen ist nun auch ein ununterbrochenes Ausarbeiten möglich, da im Verhältnis der an den Arbeitslöchern entnommenen Glasmasse neue Mengen frischen Glassatzes durch eine an der gegenüberliegenden Seite angebrachte Öffnung nachgefüllt werden können und die Flammenführung derart geregelt ist, daß der heißeste Gang in der Mitte liegt, während an Eintragöffnung und Ausarbeiteraum niedrigere Temperaturen herrschen, also die 3 notwendigen Stufen Einschmelzen, Läutern und Zähewerden in einem Raume sich vollziehen.

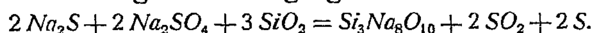
Eine zwischen diesen beiden liegende Einrichtung ist der in neuerer Zeit geschaffene Tageswannenofen, welcher wie ein Hafenofen betrieben wird, also nur den Vorteil eines einzigen Schmelzgefäßes gegenüber vielen Häfen besitzt.

In neuerer Zeit wird auch in der Glasindustrie die in anderen Betrieben mit Erfolg eingeführte Ölfeuerung (HATSCHER, *Sprechsaal* 45, 516; SUIRAM, *Sprechsaal* 45, 564) empfohlen, da sie viele Vorteile, wie Wegfall der Wärmespeicher, schnelle Erzielung hoher Temperaturen, geringe Rauchentwicklung, bietet und einfacher, leichterer Bedienung bedarf. Auch die Bestrebungen, die Schmelzung mittels elektrischer Energie zu bewerkstelligen, werden immer häufiger.

Die chemischen Reaktionen der Silicatbildung. Zugleich mit der beginnenden Schmelzung und Entstehung des Eutektikums treten die chemischen Reaktionen auf, unter Bildung von Silicaten. In einfachster Form zuerst wohl bei Anwendung von Soda nach der Gleichung: $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$, bei Anwendung von Sulfat: $Na_2SO_4 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + SO_3$; der gleichzeitig vorhandene Kalk wird in gleicher Weise zersetzt: $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$. Da das Entweichen der entstehenden Gase natürlich vom Partialdruck abhängig ist, so muß für eine möglichst schnelle Wegführung der Gase gesorgt werden. Daß die Zersetzung der Carbonate und Sulfate durch die schwache Kieselsäure überhaupt vor sich geht, hat seinen Grund in dem Umstande, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen Kohlendioxyd und Schwefelsäureanhydrid flüchtig sind und deshalb von der nichtflüchtigen, wenn auch schwächeren Kieselsäure ausgetrieben werden. Nun ist die Kohlendioxydspannung in der Soda bzw. Kreide-Kieselsäure-Mischung von obiger Formel an und für sich hoch und wird noch mehr erhöht durch die bei der Glasschmelze überschüssig vorhandene Kieselsäure (WITTORF, *Ztschr. anorgan. Chem.* **39**, 187 [1903]). Der Umsetzungsprozeß geht also verhältnismäßig leicht vonstatten.

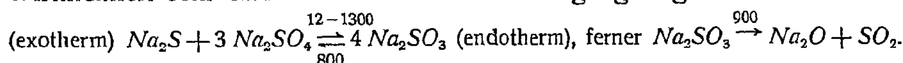
Nicht so einfach liegt die Sache bei der Sulfatverschmelzung. Die Zersetzungsspannung ist bei der herrschenden Temperatur noch zu gering, um die Umsetzung ohne weiteres zu bewirken; man gibt daher Kohle als Reduktionsmittel zu, u. zw. in der Praxis in einer Menge (5–6% vom Sulfat), die derjenigen, welche dem einfachsten Vorgang nach der Formel $2\,Na_2SO_4 + C = 2\,Na_2SO_3 + CO_2$ entspricht (4,2%), um ein wesentliches übersteigt, aber nicht die Höhe von 8,4% erreicht, die durch den Vorgang $Na_2SO_4 + C = Na_2SO_3 + CO$ gekennzeichnet ist. In beiden Fällen würde im weiteren Verlauf der Reaktion dann aus dem entstandenen Na_2SO_3 durch die Kieselsäure $Na_2SiO_3 + SO_2$ gebildet werden.

Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß bei der Reduktion von Alkali- und Erdalkalisulfaten nur die entsprechenden Sulfide unter Überspringung der Bildung von Sulfit entstehen. Schon FRÉMY hat darauf hingewiesen, daß Na_2S auch im Glasofen entsteht, und nach folgendem Vorgang ohne Kohle Na-Silicat erschmolzen:



$$2\,Na_2S + 2\,Na_2SO_4 + 3\,SiO_2 = Si_3Na_8O_{10} + 2\,SO_2 + 2\,S.$$

Diese Anschauung kommt nach den Untersuchungen von KUBEL (Dissertation Dresden 1923, Über den pyrogenen Zerfall einiger Alkali- und Erdalkalisulfite u. s. w.) der Wirklichkeit sehr nahe. Er formuliert den Vorgang folgendermaßen:



$$\text{(exotherm)}\; Na_2S + 3\,Na_2SO_4 \underset{800}{\overset{12-1300}{\rightleftarrows}} 4\,Na_2SO_3\;\text{(endotherm), ferner}\; Na_2SO_3 \overset{900}{\rightarrow} Na_2O + SO_2.$$

Die SO_2-Entwicklung im Glasofen kann hiernach folgendermaßen erklärt werden. Man setzt der Beschickung des Glasofens nur so viel Kohle zu, daß diese das Sulfat bei ansteigender Temperatur gerade so weit zu reduzieren vermag, daß sich ein Gemisch $Na_2S + 3\,Na_2SO_4$ bildet, welches bei der Temperatur von 1200^0 zu Sulfit reagiert, das aber unter SO_2-Abgabe bei dieser hohen Temperatur momentan dissoziiert. Jedenfalls geht die Sulfitbildung dabei stets über Sulfid. Sulfit wird nur intermediär gebildet und zerfällt sofort wieder in Oxyd und SO_2, wozu es aber durchaus nicht der Kieselsäure bedarf.

Die in der Praxis verwendete Kohlenmenge bedingt bei diesem Prozeß ebenso wie bei den obengenannten die Bildung von CO_2 und CO, ein Vorgang, den SCHOTT (*Dinglers polytechn. Journ.* **115**, 529) bezweifelt, SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **114**, 117, 296 [1892]) aber nachgewiesen hat. Diese Frage bleibt daher noch sicherzustellen.

Die Umsetzung in Silicat ist nie ganz vollständig, weil ein Teil des Sulfats vor der Reduktion als solches schmilzt, sich abscheidet und schließlich als Schaum — die sog. Glasgalle — sich an der Oberfläche sammelt. Ihre Bildung in größerer Menge, hervorgerufen durch nicht richtige Kohlenmengen oder zu hohe Anfangstemperatur bzw. zu schnelle Steigerung, kann unangenehm, ja für die Güte des ganzen Glasflusses gefährlich werden.

Gleichzeitig mit der Bildung dieser einfachen Silicate bzw. des geschmolzenen Eutektikums geht die Auflösung des Überschusses der Kieselsäure und die gegenseitige Lösung der Silicate vor sich, bis vollständige Schmelzung eingetreten ist. Dieser Prozeß bedarf der Zeit; die Dauer ist abhängig von Temperatur und mechanischer Mischung der Gemengeteile; je feiner die Einzelteile, je inniger die Mischung und je dünnflüssiger die schon geschmolzenen Massen, desto leichter und schneller vollzieht sich die gegenseitige Einwirkung und schließlich, zumal bei genügender mechanischer Bewegung, die vollkommene Lösung zu einer in allen Teilen gleichmäßigen Schmelze.

Die bei der Sulfatverschmelzung entstehende schweflige Säure nutzbar zu machen, ist oft, aber bis jetzt ohne Erfolg, versucht worden; ebenso ist die Lösung des Problems, unser wichtigstes Natriumsalz, das Kochsalz, direkt zu Glas zu verschmelzen, noch nicht gelungen.

Einen nicht zu vermeidenden Nebenvorgang beim Einschmelzen bildet die Verflüchtigung von Alkali, welche nicht allein einen direkten Verlust bedeutet, sondern auch einen starken Angriff auf die Ofenwände ausübt und deren Zerstörung veranlaßt. Namentlich im Anfang der Schmelze auftretend, solange das leicht schmelzende Alkali noch nicht mit der Kieselsäure verbunden ist, lösen die entweichenden Dämpfe Kieselsäure zum Teil auch aus den Ofenwänden zu leicht schmelzenden Doppelsilicaten, die in Tropfen in den Hafen herabfallen, und das geschmolzene Alkali greift die Häfen an, aus ihnen Tonerde ausziehend, alles Umstände, die dazu führen, daß das Glas anders zusammengesetzt ist als der Satz. Bei den früheren alkalireichen Gläsern sind diese Reaktionen recht beträchtlich gewesen; heute dürfte dies kaum in so erheblicher Weise der Fall sein — man rechnet in der Spiegelglasindustrie z. B. auf 5—6% Verlust; immerhin ist es eine kaum zu lösende Aufgabe, ein Glas von gewünschter Zusammensetzung genau zu erschmelzen.

Die Wirkung der Entfärbungs- und Läuterungsmittel. Arsenige Säure und Salpeter sind Oxydationsmittel und kommen daher ausschließlich bei der Verschmelzung von Sulfat zur Anwendung. Sie werden dem eingeschmolzenen Glase in Stücken zugesetzt, um Sulfide bzw. noch vorhandene Kohle, welche eine Braunfärbung erzeugen, zu oxydieren und das Glas zu entfärben. Während aus dem Salpeter durch Reduktion keine schädlichen Stoffe entstehen, bildet sich aus der arsenigen Säure, zum größten Teil elementares Arsen, welches sich als solches verflüchtigt und durch seine Giftigkeit überaus gefährlich werden kann. Die früher noch häufige Verwendung der arsenigen Säure als Läuterungsmittel, d. h. die mechanische Mischung der Schmelze durch die dampfförmig entweichende, ebenfalls giftige Säure, ist wohl heute nur noch vereinzelt in Anwendung. Obgleich nun nicht anzunehmen ist, daß die arsenige Säure von den Bestandteilen des Glases chemisch gebunden wird, und sie bei Temperaturen, welche tief unter Glasofenhitze liegen, vollständig flüchtig ist, so wird doch ein kleiner Teil im Glase zurückgehalten, so daß einige Zehntausendstel, ja manchmal einige Tausendstel in Gläsern nichts Seltenes waren, worauf Fresenius besonders für forensische Analysen aufmerksam gemacht hat. Weit mehr verbreitet als arsenige Säure und auch von alters her bekannt ist der Braunstein, in der Technik als Glasseife bezeichnet. Er wirkt nicht nur durch sein Oxydationsvermögen gegenüber Kohle und Sulfiden, sondern auch als Entfärbungsmittel. Schon frühzeitig hatte man die Erkenntnis erlangt, daß das die gewöhnlichen Gläser wesentlich färbende Metall das Eisen ist. Die viel-

fach umstrittene Frage, in welcher Oxydationsstufe das Eisen im Glase enthalten ist und welche Färbungen diese hervorrufen, ist mit Sicherheit noch nicht entschieden. Man glaubt aber annehmen zu dürfen, daß die gewöhnliche flaschengrüne Färbung durch Eisenoxyduloxyd hervorgerufen wird, da die reine Oxydulfarbe ein schwaches, dem Auge wohltuendes Blau zeigt und reines Oxyd je nach Menge gelbe bis braune Töne erzeugt. Die häßliche Eisenfärbung nichtentfärbten Glases wird daher von dem Vorhandensein aller Oxydationsstufen und ihrer Farbmischung stammen. Die durch geringe Mengen bis zu 0,1% *Fe* hervorgerufene Mißfärbung läßt sich durch Braunstein aufheben — eine alte Erfahrung, woher wohl auch der Name Glasseife stammt.

Eisenfreie Gläser werden durch Braunstein violett gefärbt, eine Farbe, welche in einer reduzierenden Atmosphäre in ein schwaches Rosa übergeht, das wohl sicher dem Manganoxydulsilicat eigen ist. Dagegen ist es schwer zu entscheiden, welche Oxydationsstufe die violette Farbe veranlaßt. Die Wirkung des Braunsteins auf eisengefärbte Gläser ist kaum eine chemische, wie man früher annahm, sondern eine optische Erscheinung. LIEBIG machte hierauf aufmerksam und erklärte die Entfärbung durch die komplementäre Wirkung der rosa bzw. violetten Manganfärbung auf die grüne Eisenfarbe. Nach neueren Untersuchungen, besonders von ZSIGMONDY (*Ann. Physik* [4] **4**, 60 [1901]), ist diese Auffassung nicht ganz richtig. Er hat gezeigt, daß mangangefärbtes Glas eine geringe Absorption der einzelnen Farben des Spektrums zeigt, u. zw. ziemlich gleichmäßig über das ganze Spektrum, am geringsten im Rot und Violett, am stärksten im Grün. Dagegen gibt eisengefärbtes Glas die umgekehrten Verhältnisse, hohe Durchlässigkeit in Gelb und Blaugrün, geringe in Rot und Violett, also gewissermaßen das Spiegelbild der Mangangläser.

Beim Durchgang von Lichtstrahlen durch 2 hintereinander liegende Schichten von Gläsern, von denen das eine von Eisen, das andere von Mangan gefärbt ist, wird naturgemäß die vom ersten durchgelassene Farbe von dem zweiten absorbiert, und man erhält farbloses Licht, aber abgeschwächt und ins Graue spielend, da mit der doppelten Absorption eine Herabminderung der Lichtmenge bzw. -stärke verbunden ist. Diese Entfärbung, die die subtraktive genannt wird, ist daher optisch unvollkommen; sie wird aber zur Herstellung grauer Gläser verwendet.

Dagegen tritt die Bildung von weißem Licht durch Komplementärfarben, die sog. additive Entfärbung, ohne wesentlichen Lichtverlust ein und ist daher optisch vollkommener. Diese letztere scheint nach den erhaltenen Absorptionskurven bei der neuerdings mit Erfolg durchgeführten, aber immerhin Erfahrung erfordernden Entfärbung mit Selen bzw. selenigsauren Salzen vorzuliegen, da solches Glas nicht nur absolut farblos ist, sondern auch einen auffallend rein scheinenden, ganz besonderen Krystallglanz zeigt.

Bei der Wirkung von Nickeloxyd, welches schon seit geraumer Zeit an Stelle von Braunstein gebraucht worden ist, spielen wahrscheinlich beide Arten eine Rolle. Es entfärbt besser als Mangan. Das mit ihm erhaltene Glas ist aber graustichig. Der graue Ton kann verstärkt werden, wenn man dem Nickeloxyd noch Kupfercarbonat neben Braunstein beimischt (*Sprechsaal* **1912**, 433). Solche Gläser dienen vielfach für Schutzbrillen, sind dafür aber wenig geeignet (s. S. 779).

Den neuerdings empfohlenen cerhaltigen Neodymsalzen (s. Erden, seltene, Bd. **IV**, 439), welche dem Glase ebenfalls eine Rosafärbung erteilen, werden gleichfalls besondere Vorzüge nachgesagt; ihre optische Wirkung ist noch nicht festgestellt.

Verarbeitung des Glasflusses. Bei der Verarbeitung des Glasflusses spielt die Zähigkeit eine bedeutende Rolle, zumal bei der Maschinenarbeit. Sie hängt ab von der Zusammensetzung und der Temperatur und muß so gehalten sein, daß sie während des Fertigmachens des Gegenstandes nicht wesentlich zunimmt. Sie richtet sich daher nach der Art des Glases, weshalb hier ein Wort über die Einteilung der Gläser vorangeschickt sei.

Die Einteilung der Gläser bietet einige Schwierigkeiten. Nicht die für manche Gläser bedingte chemische Zusammensetzung, sondern auch der Verwendungszweck ist dafür maßgebend. Der Verwendung entspricht im allgemeinen die Formgebung, wodurch sich Einteilungen nach diesen beiden Gesichtspunkten im großen ganzen decken. Da aber die Arten der Formgebung gegenüber der Verwendung mannigfacher sind, soll hier die Einteilung nach technologischen Gesichtspunkten geschehen in folgender Weise:

I. Hohlglas hergestellt durch:
A. Blasen, gewöhnlich gefärbtes, halbweißes, weißes, Krystallglas;
B. Pressen, Preßglas;
C. Vorpressen und Ausblasen.

II. Tafelglas hergestellt durch:
A. Blasen, Kron-, Mond-, Walzenglas;
B. Gießen, Gußglas;
C. Ziehen.

III. Spezialglas hergestellt durch:
A. Bearbeitung der Oberfläche, mattiertes und geschliffenes Glas;
B. Trübung und Färbung, Milchglas Farbglas;
C. Änderung der Zusammensetzung, optisch / thermisch / chemisch } ausgezeichnetes Glas.

I. Hohlglas.

Gewöhnliches Flaschenglas. Bei der Herstellung dieses grünen und braunen Flaschenglases kommt, wie bei den Rohmaterialien schon ausgeführt, außer der chemischen und mechanischen Festigkeit die Billigkeit in Betracht. Jeder Fabrikant hält sich an die durch praktische Versuche gemachten Erfahrungen, mit denen er Erfolge erzielt hat. Da bei der Verschmelzung von Gesteinen reichliche Mengen Tonerde aufgenommen werden können, wird er den Kieselsäuregehalt niedrig halten, um die Schmelzbarkeit der Brennstoffkosten wegen nicht noch mehr zu erschweren, und die geringstmögliche Alkalimenge einsetzen. Auch einen hohen Kalkgehalt wird er vermeiden müssen, um die Flaschen für saure Flüssigkeit, hier wohl meist Moselwein, widerstandsfähig zu machen. Die Zusammensetzung dieser Gläser weicht daher von der Normalformel oft wesentlich ab und ist recht verschieden, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Champagnerflasche		Weinflasche grün	Bierflasche grün	Ungarweinflasche hellgrün		Rheinweinflasche braun
SiO_2	64,42	60,4	63,98	63,5	61,35	74,16	56,66
Al_2O_3	5	8,12	8,9	} 4,9	8	} 4,93	10,25
Fe_2O_3	2,45	1,2	2,15		1		1,25
MnO	2,28	–	–	2,9	–	–	7,55
CaO	17,24	23,48	17,46	14,0	17,89	7,09	13,94
MgO	1,33	1,1	–	3,9	1,8	–	–
K_2O	1,57	–	} 7,3	1,3	2,1	} 13,82	10,35
Na_2O	6,82	5,7		9,5	7,9		

Während früher kein großer Wert auf die Farbe der Flaschen gelegt wurde, verlangen heute die Abnehmer bestimmte Farbtöne, die auch vom Fabrikanten nach Wunsch geliefert werden, indem er sich die gegenseitige Beeinflussung von Eisen- und Manganfärbung zu nutze macht. Nach MÜLLER (*Sprechsaal* **1880**, 212) werden folgende Färbungen erzielt:

% *FeO*	% *MnO*	Im Hafenofen	In der Wanne
0,75	3,5	hell lichtgelb	grüngelb
1	2	gelbgrün	feurig grün
2	2	grüngelb, Bordeauxflasche	grün
2	4	feurig goldgelb, Madeiraflsche	gelbgrün
2,25	6,5	hellbraun, Niersteinerflasche	hellbraun ohne Feuer
1	7–8	feurig dunkelorangebraun, Rheinweinflasche	heller dunkelbraun, ohne Feuer

Nach DRALLES (*Chem.-Ztg.* 24, 103 [1900]) neueren Versuchen ist auch in der Wanne ein feuriges Dunkelbraun zu erhalten, wenn die Anwendung der Farboxyde bzw. die Flammenführung richtig gehandhabt wird.

Die halbweißen, weißen und Halbkrystallgläser sind, aus reineren Materialien hergestellt, nur mehr oder weniger entfärbt. Die schwach grüne Farbe der geringen, noch in Rohprodukten enthaltenen Eisenmengen ist leicht durch Entfärbungsmittel aufzuheben. In England ist es auch vielfach üblich, den grünlichen Ton durch einen bläulichen zu ersetzen, indem man dem Glasfluß ein wenig Smalte zusetzt. Nur die besten Sorten, die Krystallgläser, sind wirklich farblos und müssen daher aus den reinsten Rohstoffen hergestellt werden.

Die Zusammensetzung des Weißhohlglases ist stets der Normalformel angepaßt und hält sich in folgenden Grenzen:

Mol. Alkali 0,8–1,5, $CaO\,(Al_2O_3, Fe_2O_3)$ 1, SiO_2 4,95–9,7.

Als Alkali wird meist Natron verwendet, während beim Halbkrystall gleichzeitig Kali in Anwendung kommt und beim böhmischen Krystall nur Kali verschmolzen wird in folgenden Grenzwerten:

Mol. Kali bis 2, CaO 1, SiO_2 bis 15.

Einen noch schöneren Klang, stärkeres Lichtbrechungsvermögen und dem Diamanten ähnliches Farbenspiel zeigen die Bleikrystallgläser, englischer Krystall genannt. Sie werden aus reinster Mennige und Pottasche erschmolzen in folgenden Grenzwerten: *Mol.* Kali 0,3–1, PbO 1, SiO_2 3,3–6.

Auch gemischte Blei- und Kalkgläser werden hergestellt, deren Schönheit in der Mitte zwischen den reinen Krystallgläsern und Kalkgläsern steht. Sie werden öfters als Halbkrystall bezeichnet.

Eine besondere Art von Hohlglas ist das Thüringer Apparatenglas. Seine Güte beruht auf der Eigenschaft, die für Herstellung chemischer Gerätschaften Bedingung ist, daß man es oftmals vor der Lampe erhitzen kann, ohne eine Entglasung hervorzurufen, eine Fähigkeit, die in der Verwendung des tonerde- und alkalireichen Martinrodaer Sandes begründet ist.

Die prozentige Zusammensetzung dieser Hohlgläser zeigen folgende Beispiele:

	Rheinisches Medizinalglas	Böhmischer Krystall	Rheinischer Krystall	Englischer Krystall	Thüringer Apparatenglas
SiO_2	72,07	72,7	57,3	51,93	69,56
Al_2O_3, Fe_2O_3 .	0,54	0,7	–	1,12	2,44
CaO	8,96	10,3	–	–	7,36
PbO	–	–	30,0	33,28	–
Na_2O	18,43	2,5	–	–	15,95
K_2O	–	12,7	12,7	13,67	3,65
MnO	–	0,2	–	–	0,56

Das Formen des Hohlglases. Die Ausarbeitung der Glasmasse in die gewünschte Gestalt geschieht durch Blasen, Pressen und die Vereinigung dieser beiden Arbeitsmethoden.

Die Herstellung der Hohlgläser durch Blasen ist je nach den Gegenständen verschieden, sie erfolgt aus freier Hand für Kunstgegenstände aller Art, für Stücke von besonders großen Ausmessungen oder unregelmäßiger Gestalt, und mit Formen für Massenartikel, wie Flaschen und ähnliche Gefäße, sowie Beleuchtungs- und Gebrauchsgegenstände. Die mechanischen Hilfsmittel, deren sich der Bläser bedient, sind kaum nennenswert; die beständige Schulung und Übung von Auge, Hand und Lungen gibt ihm die erforderliche Geschicklichkeit. Das Hauptwerkzeug ist die Pfeife, ein an den Enden wulstförmig erweitertes Rohr. An Stelle dieser einfachen Blaseeinrichtung ist vielfach die pneumatische Pfeife getreten, die an Stelle von Lungenluft mit Preßluft betätigt wird. Dazu kommen die Motze oder Marbel, eine kleine halbkugelige Form, der Stuhl, d. h. eine Bank mit zwei geraden Armen, Zangen und Scheren, Nabeleisen und Gabel oder Gerte. Die Formung geschieht im großen ganzen gleichmäßig in folgendem Gange (Abb. 359).

Die mit der Pfeife aus dem Schmelzgefäß entnommene Glasmasse wird auf der Motze gleichmäßig verteilt und durch schwaches Einblasen gerundet zu dem sog. Kölbchen (Külbel oder Posten); wenn nötig, wird dieses durch nochmaliges oder wiederholtes Anheften neuer Masse bis zur gewünschten Größe gebracht. Die endgültige Form wird dann unter Einblasen durch Senken und Drehen bzw. unter Benutzung von Plätteisen und Zangen hergestellt; sodann werden andere Teile, wie Henkel, Füße, angesetzt, hierauf das Stück an dem Nabel- oder Hefteisen mittels heißen

Glases angeheftet, von der Pfeife abgesprengt und die scharfkantige Öffnung nach nochmaligem Anwärmen durch Erweitern oder Verengung, Glätten, Rundung u. a. in die gewünschte Form gebracht. Den so mit der Pfeife ausgearbeiteten Stücken werden nach Wunsch Verzierungen aller Art angesetzt und das fertige Stück endlich auf der Gabel oder Gerte zum Kühlofen getragen.

Diese Gestaltung aus freier Hand ist für Massenartikel natürlich zu zeitraubend und kostspielig; sie wird wesentlich beschleunigt und verbilligt durch Ausblasen des Kölbchens in Fertigformen (Abb. 360), bei runden Gegenständen unter Drehen, um die Bildung einer Naht zu verhindern. Diese Formen sind aus Holz oder Eisen gefertigt. Zur Verhinderung des Anklebens des glühenden Glases werden Holzformen naß gehalten, während Eisenformen mit Öl und Mehl eingeschmiert bzw. innen mit einem Streifen von Papier oder dünnem Holzspane belegt werden. Durch Verdampfung des Wassers oder Verbrennung der organischen Substanz entsteht ein Gaspolster als Hindernis für die direkte Berührung. Dadurch wird ihnen die sog. Feuerpolitur, d. i. der Glanz und die Glätte des an der Luft erstarrenden Glases, welches natürlich die freihändig hergestellten Körper in vollendetster Form zeigen, möglichst erhalten.

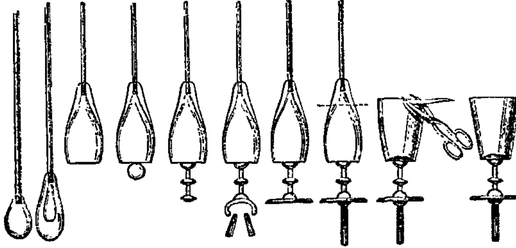


Abb. 359. Entstehung eines Kelchglases.

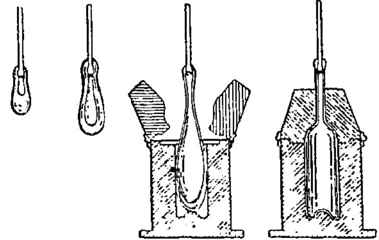


Abb. 360. Herstellung einer Flasche mittels Holzform.

Bei allen am Nabeleisen angehefteten Gegenständen bleibt nach seinem Absprengen eine verdickte, scharfkantige, unebene Bruchfläche, der Nabel, der für viele Gefäße nur einen Schönheitsfehler bedeutet, aber für alle zum Kochen bestimmten Gebrauchsgeschirre, wie Bechergläser, Schalen, Kolben u. s. w., unbedingt vermieden werden muß, um das durch ihn bedingte unvermeidliche Zerspringen zu verhüten. Die ohne Nabel herzustellenden Gläser werden daher mit einer diesen angepaßten Formzange gefaßt und weiter bearbeitet.

Eine besondere Geschicklichkeit sowohl des Bläsers wie seines Gehilfen erfordert das Ziehen der Röhren (Abb. 361). Der Bläser formt ein möglichst dickwandiges Kölbchen, an das der Gehilfe eine an das Hefteisen genommene und zu einer Scheibe gedrückte Portion heißen Glases anheftet, worauf beide durch Auseinandergehen das Kölbchen ausziehen, während der Bläser die nötige Luft nachdrückt und jugendliche Arbeiter dabei die zu dünn werdenden Stellen durch Fächeln schnell abkühlen. Auf diese Weise gelingt es geschickten Arbeitern, bis 100 *m* lange Röhren zu ziehen.

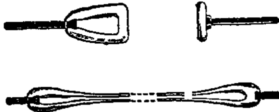


Abb. 361. Herstellung eines Glasrohrs.

Nach den großen Erfolgen in der maschinellen Herstellung von Flaschen setzten 1914 die ersten Versuche ein, auch die Röhren maschinell zu ziehen, ein Problem, welches nach mehrjährigen Versuchen DANNER löste (THE TOLEDO GLASS CO. *D. R. P.* 384 796). Ein aus dem Ofen laufendes Glasband fließt auf ein schräg abwärts gerichtetes dauernd sich drehendes Rohr, das in einem Vorofen auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird; das durch Zusammenschmelzen der Ränder entstehende Glasrohr wird vom unteren Ende durch eine Ziehmaschine abgezogen. Außer einer außerordentlichen Verminderung der Kosten wird die Qualität besonders in der Genauigkeit der Abmessungen, die zwischen 3 und 70 *mm* liegen kann, gesteigert. Die Maschinen werden in Weißwasser bei der OSRAM GES., bei SCHOTT & GENOSSEN in Jena und KARNAP GLASWERK, Ruhr, mit Erfolg verwendet.

Die Röhren sind das Ausgangsmaterial für alle diejenigen Dinge, die vor der Lampe geblasen werden, chemische Apparate, Thermometer, Christbaumschmuck, venezianische Kunstgläser u. a., sowie der Perlen. Die geringeren Sorten der letzteren werden einfach aus den Röhren geschnitten. Zur Herstellung besserer Qualitäten rundet man die scharfen Bruchkanten, indem man die rohen Perlen mit Kalk und Kohle vermischt, unter Umrühren bzw. in umlaufenden Trommeln erhitzt, bis die Ränder eingefallen sind. Dicke, runde Perlen werden auch dadurch hergestellt, daß man einen Tropfen Glas mit einem Eisenstäbchen durchbohrt und durch schnelle, kreiselnde Bewegung rundet; hohle Perlen bis zu den winzigsten Größen, Margaritae occidentales, werden vor der Lampe geblasen.

Auf gleiche Weise wie die Röhren zieht man aus einem vollen Posten Glas die Stäbe. Das höchste Maß des Ziehens von Stäben wird bei der Herstellung der Glaswolle ausgeübt. Ein 2–3 *mm* starker Glasstab oder Streifen wird an dem einen Ende vor der Gebläselampe erweicht und zu einem Faden ausgezogen, welcher auf eine Haspel von etwa 1 *m* Durchmesser geheftet wird; durch ihre Umdrehung (etwa 300 in der Minute) ist man imstande, den folgenden glatten Faden auf eine Dicke von 0,01 – 0,006 *mm* zu bringen. Gekräuselte Fäden erhält man, wenn man einen aus 2 Gläsern von möglichst verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten zusammengeschmolzenen Glasstab auf gleiche Weise behandelt.

Ein ganz bedeutender Fortschritt in der Hohlglasfabrikation ist eingetreten, seitdem man, wie in anderen Industrien, an die Stelle der Menschenarbeit die Maschine zu setzen vermochte.

Für die Flaschenfabrikation erschienen um 1890 die ersten Patente auf Blasemaschinen, und 1892 wurde in Amerika die ACHLEY-Maschine vielfach benutzt. In Deutschland wurden dann mehrere Maschinen patentiert, so diejenigen von BOUCHER, GRÖBE, HEERD und SEVERIN, von denen SEVERIN-Maschinen vielfach im Betriebe sind. In jahrelanger Arbeit, sich aller Vorteile früherer Methoden bedienend, konstruierte OWENS eine ungeheuer leistungsfähige Maschine (*D. R. P.* 176959 [1905]). Von nur einem Manne und 5 Burschen bedient, liefert sie in 24^h

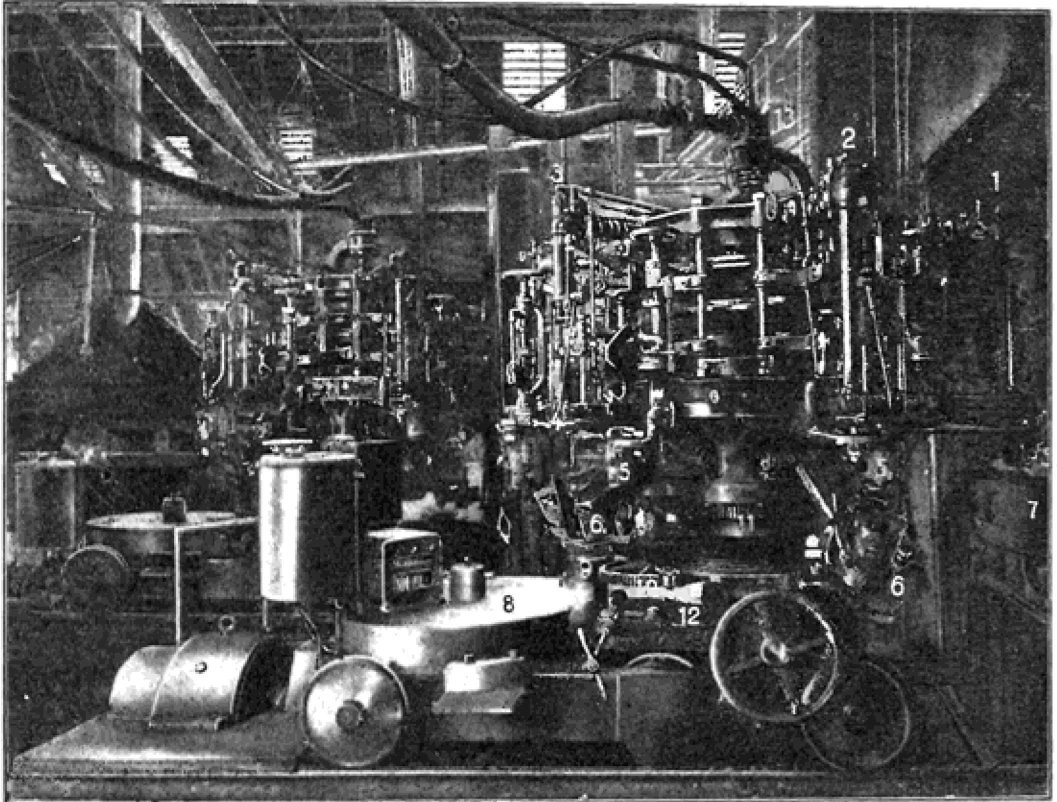


Abb. 362. OWENS-Maschine.

etwa 15000 Bierflaschen, nach neueren Angaben sogar etwa 25000 sog. halbe Flaschen. Eine eingehende Beschreibung aller ineinandergreifenden feinen Mechanismen der komplizierten Maschine (s. Abb. 362) kann hier nicht gegeben werden; es sei auf die ausführliche Abhandlung in der Glasindustrie (BRUHNS Fachblatt **19**, 28–32 [1908]) verwiesen.

Der Hauptteil der OWENS-Maschine (Abb. 362) ist horizontal drehbar und vertikal durch Heben und Senken beweglich angeordnet und liefert bei jeder Umdrehung 6 fertige Flaschen.

An einer vertikalen Achse sind 6 Arme, *1, 2, 3* sichtbar, angebracht, zu denen je eine Kopf-, Vor- und Fertigform *4, 5, 6* gehört, welche mit einer Saug- und Druckluftleitung *13* in Verbindung stehen. Steht ein solcher Arm über der Wanne *7*, so senkt sich die Maschine ein wenig, damit die Form *5* in den Glasfluß eintauchen kann, worauf die Saugleitung in Tätigkeit tritt und die Form sich füllt. Nachher hebt sich die Maschine ein wenig und dreht sich dann vermittels der von einem Elektromotor (unter dem Kasten *8*) angetriebenen Zahnräder *9, 10, 11*. Das Heben und Senken, welches entsprechend den 6 Armen 6mal bei jeder Umdrehung geschieht, wird durch ein horizontales Zahnrad (in *8*) und den Hebel *12* bewirkt; zur Erleichterung dieser Bewegung der 8000 *kg* schweren Maschine sind Gegengewichte angebracht.

Die Arbeit der einzelnen Formteile wird durch 7 Kurvenscheiben, die an einer feststehenden, die rotierende Achse umschließenden Hohlsäule befestigt sind, geregelt und ist in Abb. 363 angedeutet. Nach dem Vollsaugen der in den Glasfluß eingetauchten Vorform *a* schneidet ein Messer das anhängende überschüssige Glas ab (*b*). Dann öffnet sich die Vorform (*c*). Das lange Kölbchen hängt nun frei an der Kopfform, wird dann von der von unten aufsteigenden Fertigform umschlossen (*c* und *d*) und durch Druckluft zur Flasche aufgeblasen (*e*). Nach Öffnung der Form (*f*) fällt die Flasche heraus, die Fertigform senkt sich und die Vorform schließt sich an die Kopfform an und gelangt wieder über die Wanne. Die herausfallende Flasche wird mit der Mündung nach unten in einem kleinen Gasofen aufgefangen, in dem die Mündung sauber nachgeschmolzen wird, und gelangt dann in den Kühlkanalofen.

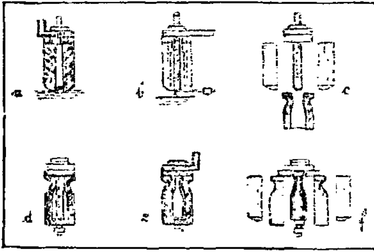


Abb. 363. Formen der OWENS-Maschine.

Beim anfänglichen Betriebe der OWENS-Maschine stellte es sich sehr bald heraus, daß die flüssige Glasmasse durch das fortwährende Eintauchen der kalten Eisenformen zu stark abgekühlt wird; sie wurde sehr bald zähflüssig und nicht verarbeitungsfähig. OWENS ist daher zu einer Änderung des Schmelzofens gedrängt worden, durch welche es ermöglicht wird, immer gleichmäßig heißes Glas der Maschine zuzuführen. Nach dem *D. R. P.* 155 051 ist eine kleine, in ihrer Achse drehbare Vorwanne vor dem Schmelzraum angebracht, die von letzterer ständig mit dünnflüssigem Glase gespeist wird und durch Drehung immer heißes Glas an die Entnahmestelle bringt.

Eine wesentliche Verbesserung dieser ersten Maschine ist dadurch erreicht worden, daß man sie statt 6armig 10- und sogar 15armig ausgebaut hat und dabei nicht die ganze Maschine hebt und senkt, sondern nur die Vorformen. In weiterer Entwicklung ist man zu einer als Typ O bezeichneten Ausführung gekommen, welche an jedem der 10 Arme einen Formsatz von 2 Vor- und 2 Fertigformen mit je 3 Formhöhlungen hat, also damit 6 Flaschen macht und in 1 Minute sich etwas über 2mal dreht und 130 Flaschen von 450 *g* Inhalt liefert.

Diese ungeheuer leistungsfähige Maschine ist für kleinere Betriebe ungeeignet, und man suchte im Gegensatze nun die alte Maschine für Kleinbetriebe einzurichten. Solche Maschinen, mit vereinfachtem Getriebe und ohne Drehwanne arbeitend, sind von HILLMANN (*D. R. P.* 388 322), ROIRANT (*F. P.* 575 544, 589 018, 589 805) und HALL, (Redfernmaschine; *E. P.* 164 764, 165 799, 165 800) konstruiert und von den Hütten übernommen worden. Eine weitere Entwicklung hat dann die Speisung der Vorformen erfahren. Der Gedanke, der allem zugrunde liegt, ist der, aus einer Bodenöffnung eines Wannenvorherdes einen Glasposten von gewünschter Größe freihängend anzusammeln, abzuschneiden und in die Form fallen zu lassen (TUCKER, REEVES und BEATHY, MILLER, RANKIN, HARTFORD-FAIRMONT).

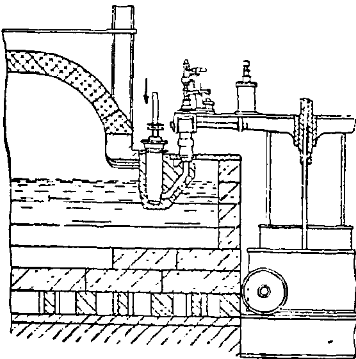


Abb. 364. Anordnung der Fülleinrichtung der SEVERIN-Maschine im Glasofen nebst einem Teil der Maschine.

Mit Einführung dieser Speiser erkannte man bald, daß das Auf- und Niedergehen und Anhalten der Maschine nicht nötig ist und das Füllen der Formen unter Verwendung eines Führungstrichters bei ununterbrochenem Rundgange der Maschine geschehen kann. So entstanden die GRAHAM- und die sog. Zweitischmaschinen von O'NEILL und LYNCH, welch letztere beide, da sie auch kleine Flaschen herzustellen gestatten, in deutschen Hütten Eingang gefunden haben.

Eine besondere Fülleinrichtung hat SEVERIN schon 1905 (*D. R. P.* 212 847 und 213 466) bei seiner neuen 3armigen Maschine eingeführt. Sie kann in jedem Ofensystem angebracht werden und besteht in einem Schamottetopf als Zwischengefäß zwischen Schmelzofen und Maschine, dessen unterstes Ende in den Glasfluß

eintaucht (Abb. 364). Ein in ihm auf und ab gehender Stempel mit 2 Durchbohrungen in seiner Wand ermöglicht die Füllung der Vorform (Abb. 365). Diese Bohrungen können durch Drehung des Stempels so eingestellt werden, daß die eine Öffnung mit dem Auslaufe *a* sich deckt, während die andere durch die Behälterwand geschlossen wird, oder daß die zweite in das Steigrohr *b* mündet, während die erste abgeschlossen ist. Am oberen Ende ist der Stempel mit einem metallenen Abschluß armiert, der mit einer Luftpumpe und Umschaltevorrichtung versehen ist. Durch Absaugen der Luft wird das Glas aus dem Ofen durch *a* in den Hohlraum des Stempels gesaugt. Alsdann tritt die Umschaltevorrichtung in Tätigkeit und dreht den Stempel um 90° herum, so daß eine seiner Öffnungen mit dem Auslaufe des Zwischengefäßes korrespondiert. Jetzt geht der Kolben in der Luftpumpe, der vorhin die Luft abgesaugt hat, in umgekehrter Richtung zurück und preßt die abgesaugte Luft wieder in den Stempel hinein; das Glas hat keinen anderen Ausweg als durch das Steigrohr *b* des Zwischengefäßes und gelangt auf diese Weise in die Vorform. Ein besonderer Vorteil dieser Maschine besteht darin, daß an jedem Arme eine andere Form angebracht werden kann, so daß drei verschiedene Flaschensorten entstehen.

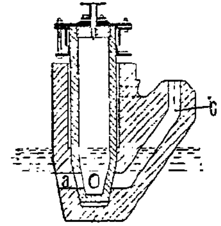


Abb. 365. Fülleinrichtung der SEVERIN-Maschine.

Eine der letzten Errungenschaften ist die maschinelle Herstellung der Glühlampenkolben durch Vervollkommnung und Anpassung des OWENS-Maschinenprinzips für diesen besondern Zweck; der eine Typ, die WESTLAKE-Maschine (*D. R. P.* 269 949; im Osramwerk in Berlin aufgestellt), arbeitet mit Saugfüllung und liefert in 24h 50 000—55 000 Stück, der andere Typ, die Empiremaschine und die von PHILIPS, Eindhoven, in Deutschland nicht eingeführt, wird mit Speisern bedient.

Für die Herstellung großer Behälter, wie Tröge, ja sogar Badewannen, hat SIEVERT ein eigenes Verfahren ausgearbeitet (*D. R. P.* 109 363), welches aber heute nicht mehr ausgeübt wird. Zur Herstellung flacher Gefäße, wie photographischer Entwicklungsschalen u. s. w., gießt SIEVERT die flüssige Glasmasse auf eine mit Wasser befeuchtete Unterlage von Asbest und stülpt nach ihrer Ausbreitung eine Form fest darüber; da nun der sich bildende Wasserdampf keinen Austritt mehr hat, preßt er die Glasmasse in die Form.

Preßglas. Einen großen Umfang hat die von Amerika um 1890 ausgegangene Verwendung von Glaspressen angenommen. Eine bestimmte Menge flüssigen Glases wird in eine Form gegossen und dann mit einer gewöhnlich von Hand betriebenen Hebelarmpresse der Stempel scharf eingedrückt, wobei die Form durch einen kalten Luftstrom gekühlt wird. Da durch diese Arbeitsmethode die Feuerpolitur leidet, werden gewöhnlich Stücke mit vertieften Mustern und Schliffnachahmungen hergestellt bzw. diese noch einmal bis nahe zum Erweichen angewärmt; auch ein Zusatz von Baryt zum Glassatze ist günstig für Erzielung eines schönen Glanzes. Selbstverständlich lassen sich nach diesem Verfahren nur massive Gefäße bzw. solche, welche keinen verengten Hals haben, darstellen, Tinten- und Salzfässer, Trinkgläser, Schalen und ähnliches. Die Schliffnachahmungen erreichen natürlich nicht im entferntesten die Güte handgeschliffener Waren, sind aber dafür sehr billig. Um nun diese einfache Methode auch für Herstellung von Hohlgefäßen mit wenig verengtem Hals, wie Einmachgläser, nutzbar zu machen, hat man sie mit einer Blaseeinrichtung verbunden, welche den vorgepreßten Gegenstand durch Ausblasen fertigstellt.

So haben WOLF (*D. R. P.* 176 511, 187 599, 194 096), SCHILLER (*D. R. P.* 168 996, 210 027), BRÜHLER GLASFABRIK (*D. R. P.* 182 400, 193 417) Maschinen gebaut, bei denen die Arbeiter nichts zu tun haben, als Glasmasse einzufüllen, ein paar Hebel niederzudrücken und die fertigen Gläser herauszunehmen. Während WOLF noch mit Kompressoren zur Erzeugung von Preßluft arbeitet, hat SCHILLER seine Maschine mit einer Handluftpumpe, die durch Drücken eines Hebels in Tätigkeit tritt, versehen, so daß Kompressoren und Leitungen vollständig fortfallen.

Eine weitere Ausnutzung der Pressen durch Vereinigung mit einem Stanzverfahren hat SIEVERTS (*D. R. P.* 67292, 71635, 78738) zur Herstellung der Glasbuchstaben ersonnen. Eine zum Auspressen einer flachen Glastafel verwendete Preßplatte wird gegen eine Stanze, welche aus nach unten zugeschärften Leisten, entsprechend den Umrissen der Buchstaben, bestehen, ausgetauscht und diese in die noch rotglühende Tafel bis nahe zum Boden eingedrückt. Nach dem Erkalten wird die noch zusammenhängende Tafel auf der Unterseite so weit abgeschliffen, bis die Buchstaben einzeln getrennt sind.

Die Kühlung des Hohlglases ist früher in Nebenräumen, die mit dem Schmelzofen in Verbindung standen und durch deren Abhitze geheizt wurden, vorgenommen worden. Bei der heute üblichen SIEMENS-Feuerung sind jedoch besondere Öfen mit eigener Feuerung in Gebrauch, welche, annähernd auf Erweichungstemperatur des Glases gebracht, mit den Gegenständen vollgefüllt werden und nach dem Verschließen und Abstellen des Feuers während mehrerer Tage sich selbst überlassen bleiben, wobei eine ganz allmähliche Abkühlung erfolgt, worauf die Entleerung geschehen kann. Bei der langen Zeit des Stehens, während deren Einschmelzen und Ausarbeitung weitergehen, ist natürlich eine entsprechende Anzahl Kühlöfen aufzustellen. Man hat daher auch hier, zumal für die Massenfabrikation der Flaschen durch Maschinen, leistungsfähige Kühlöfen mit ununterbrochenem Betriebe geschaffen, die Kanalkühlöfen.

Ursprünglich waren diese derart eingerichtet, daß die Gegenstände, auf Wagen gestapelt, einen von einer Seite aus geheizten Kanal passieren mußten, wobei der gefüllte Wagen in die heiße Zone eingebracht, der abgekühlte aus dem andern Ende des Kanals herausgefahren wurde. Die neueren Öfen haben folgende Einrichtung: Über der Sohle eines Ofens von etwa 26 *m* Länge und 2 *m* Breite bewegt sich ein Transportband ohne Ende, aus dünnen Flacheisengliedern zusammengesetzt, welches durch einen Motor über Rollen geführt wird. Auf diesem Bande werden die Flaschen stehend mit der Schnelligkeit, wie es die Produktion erfordert, durch den Kühlofen durchgeführt und abgekühlt. Die ursprünglichen Bedenken gegen die immerhin schnelle Kühlung sind durch die Erfahrungen, die man mit solchen rasch gekühlten Maschinenflaschen gemacht hat, widerlegt. Daß man bei so vollkommenen Maschinenbetrieben auch für den Transport der geblasenen Flaschen zum Kühlofen, an Stelle der hohe Löhne erforderlichen Handarbeit, mechanische Eintragvorrichtungen zu schaffen bestrebt war, ist nicht verwunderlich.

Eine Neuerung, welche zwar nicht die Glasindustrie direkt betrifft, aber die Leistungsfähigkeit der Glasbläser in Hohlglasfabriken wesentlich erhöht, verdient noch erwähnt zu werden. Es ist dies eine Wohlfahrtseinrichtung, die in einer Luftbefeuchtungs- und Ventilationsanlage besteht. Ein durch Zerstäubung von Wasser gekühlter und feuchter Luftstrom wird durch eine Rohrleitung um die Arbeitsstellen herumgeführt. An jeder Stelle ist eine Auslaßöffnung, welche den Arbeitern die angenehme Kühlung entgegenbläst. Der Wert dieser Einrichtung läßt sich am besten an der Produktionsfähigkeit der Glasbläser erkennen. Während ohne diese Lüftung ein bedeutender Unterschied bestand zwischen Sommer- und Winterarbeit, ist mit dieser der Glasbläser imstande, auch in der heißesten Jahreszeit fast ebensoviel zu erblasen wie im Winter.

II. Tafelglas.

Hierunter versteht man alle flachen, tafel- oder scheibenförmig ausgearbeiteten Glaskörper von wechselnder Größe und Dicke; es umfaßt daher eine große Anzahl den verschiedensten Zwecken dienender Gegenstände, von der Schaufensterscheibe durch alle Stufen bis zum mikroskopischen Deckgläschen. Tafelglas ist ein Alkalikalkglas von normaler Zusammensetzung innerhalb der Grenzwerte:

Mol. Alkali 0,6 – 1, CaO 1, SiO_2 4,1 – 6.

Die älteste Art ist das Mond- oder Kronglas, dessen Herstellung (Abb. 366) folgendermaßen geschieht:

Das an der Pfeife gearbeitete, kleine, dickwandige Kölbchen *a* wird auf der entgegengesetzten Seite mit dem Nabeleisen gefaßt (*b*) und von der Pfeife abgesprengt (*c*). Die entstandene Öffnung erweitert sich durch Drehung des Nabeleisens um seine Achse, indem die weiche Glasmasse der

	Mondglas	Walzenglas	
SiO_2	67,7	71,03	73,35
CaO	9,9	15,62	11,91
$Al_2O_3Fe_2O_3$	1,4	0,15	0,71
K_2O	21,0	—	—
Na_2O	—	10,76	13,21

Fliehkraft unterliegt. Durch häufigeres Anwärmen und wiederholte Drehung entsteht schließlich eine runde flache Scheibe *d* mit einer durch die schnellere Kühlung des Randes entstandenen wulstförmigen Verdickung. Während dieser Arbeit hat das Stück vorübergehend die Form einer Krone, und die runde Scheibe liefert 2 halbmondförmige Teilstücke, woher die beiden Namen stammen. Es ist klar, daß beim Ausschneiden quadratischer Scheiben die äußeren Segmente ebenso wie das verdickte Mittelstück, an dem das Nabeleisen gesessen, das Ochsenauge, wegfallen. Während für erstere kaum Verwendung vorhanden ist, sind letztere als Butzenscheiben gebraucht worden.

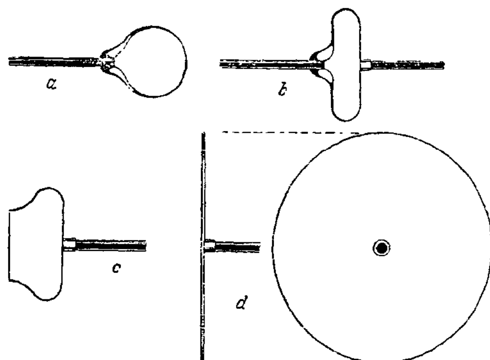
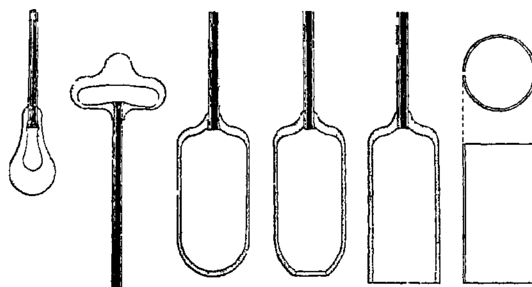


Abb. 366. Entstehung einer Mondglasscheibe.

Das Verfahren ist heute nur noch zur Herstellung von Deckgläschen für die Mikroskopie in Gebrauch, da man nach keiner anderen Weise so dünne Blättchen machen kann. Für alle übrigen Zwecke ist es durch das Walzenglas verdrängt worden. Bei seiner Fabrikation wird zuerst eine „Walze" gefertigt.

Wie die Abb. 367 zeigt, wird aus einem großen Glasposten allmählich ein großer flaschenförmiger Körper geblasen — nach der rheinisch-belgischen Art kurze und weite, nach der böhmischen enge und lange —, dann wird an das untere Ende eine kleine Menge dünnflüssigen Glases gebracht und nun unter Zuhalten des Pfeifenmundstücks kurz in den Ofen gehalten. Durch die Erwärmung und Ausdehnung der Luft wird diese frisch heiß und weich gemachte Stelle aufgeblasen, bis ein Loch entsteht, dessen zerrissene Ränder mit einer Schere gleichmäßig rund abgeschnitten werden. Darauf erfolgt das Auslaufenlassen, die Erweiterung der Öffnung durch wiederholtes Wärmen, Drehen und Schwenken, bis zur sonstigen Weite des Körpers. Nach dem Absprengen der Pfeife und des an dieser gewesenen, sich verjüngenden, verdickten Teiles der Kappe ist der nunmehr gleichförmige Zylinder — die Walze — fertig.

Diese Walze wird der Länge nach aufgeschnitten und im Streckofen gestreckt, d. h. in einem besonderen Ofen wird das Ausarbeiten zur Tafel durch Auseinanderlegen der Enden mittels eiserner Stangen und Glätten mittels des Polier- oder Bügelholzes ausgeführt, worauf die Kühlung erfolgt. Von den alten Systemen, bei welchen die Scheiben nach dem Strecken zu Pfeilern aufgerichtet und zur Abkühlung im verschlossenen Ofen stehengelassen wurden, ist man wohl ganz abgekommen. An ihrer Stelle sind Öfen mit ununterbrochenem Betrieb eingeführt, u. zw. meist die auch in anderen Industrien sehr gut bewährten Kanalkühlöfen (s. auch S. 764). Ein solcher ist im wesentlichen ein Kanal von 2—3 *m* Breite und 16—20 *m* Länge, mit einem flachen Gewölbe überspannt. An dem einen Ende befinden sich auf beiden Seiten Feuerungen, deren Heizgase nach einer nicht ganz am Ende liegenden Esse abgezogen werden. Durch einen solchen Ofen werden die zu kühlenden Gegenstände — er ist natürlich auch für Hohlglaskühlung zu gebrauchen — langsam von der heißesten nach der kälteren Stelle hindurch bewegt. Für den kontinuierlichen Betrieb in der Walzenfensterglasindustrie war die Umänderung der Strecköfen ebenfalls erforderlich. Ohne auf alle verschiedenen Konstruktionen eingehen zu können, sei hier nur das ihnen allen gemeinsame Wesen mitgeteilt. Die größte Schwierigkeit beruht in der Überführung der noch weichen Scheibe von dem Streckstein auf den Kühlstein, wobei sie leicht verbogen, geritzt oder sonstwie verletzt wird. Allen Beschädigungsmöglichkeiten läßt sich aber leicht vorbeugen, wenn die Glastafeln auf dem Streckstein so weit


Abb. 367. Entstehung einer Walze.

erkalten können, bis sie genügend fest geworden sind, um die Handhabung mit ihr ohne Schaden auszuhalten. Dies wird nun durch Verwendung zweier beweglicher, d. h. auf irgend einem Bewegungsmechanismus — meist auf Schienen laufenden Wagen — aufgelagerter Strecksteine erreicht. Der eine mit der eben gestreckten Scheibe wird in den Kühlofen gefahren und verbleibt hier, bis die nächste Walze im Streckofen auf dem zweiten Stein gestreckt ist. Während dieser Zeit ist die erste Scheibe genügend fest geworden und wird vom Streckstein weiterbefördert, worauf er leer in den Streckofen zurückkehrt und der zweite mit der noch weichen Tafel in den Kühlofen gelangt. Das Wechseln der Strecksteinwagen ist auf verschiedene Weise gelöst, man hat rotierende Steine in runden Öfen, übereinander herlaufende Wagen und ähnliches.

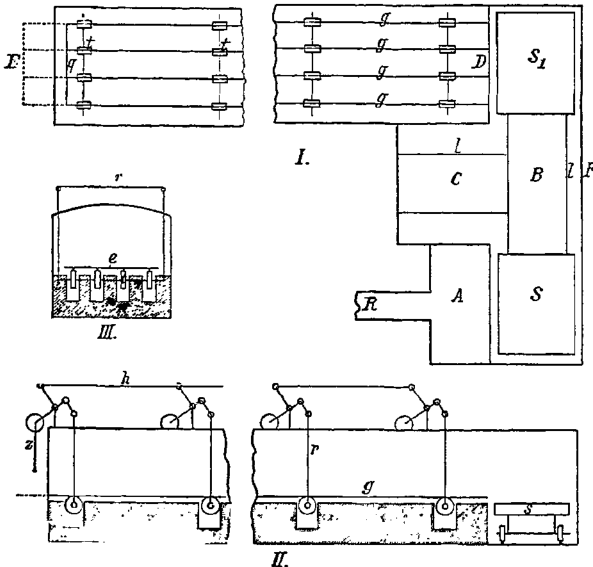


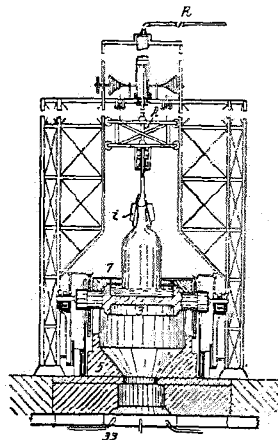
Abb. 368. Kühlofen von BIEVEZ.

Eine viel gebräuchliche Anordnung ist folgende (Abb. 368, *I*). Durch die Anwärmröhre *R* gelangt die Walze in den Vorraum *A*, wird von hier auf den Streckstein *S* gebracht, gestreckt und auf Schienen *l* nach *B* geschoben, von hier mittels einer Schieberbühne auf die Ausweichstelle *C*, wodurch nun für den entleerten Streckwagen S_1 das Geleise frei wird, um nach dem Streckraum neben *A* zurückbefördert zu werden. Zur Weiterbeförderung der Scheiben im Kühlofen von der heißesten Stelle *D* nach dem Ende des Ofens *E* ist eine Einrichtung von BIEVEZ zur höchsten Vollkommenheit ausgebildet worden. Ist der Betrieb im Gange, so liegen im Kühlofen 10 Scheiben, die eine nach der anderen von Streckstein *S* oder S_1 nach *D* von Hand mit einer Gabel befördert und mittels eines eigenen Mechanismus vorwärts bewegt worden sind. Diese höchst einfache Vorrichtung, welche zugleich jedes Kratzen oder sonstige Beschädigung ausschließt, besteht zunächst aus einem 4eckigen Rahmenwerk *rr* (Abb. 368, *II* und *III*) aus je 2 vertikalen und 2 horizontalen Stäben. Die beiden vertikalen Stäbe gleiten in eisernen Rinnen, welche, einander genau gegenüberliegend, im Mauerwerk des Ofens eingelassen sind. Der untere der Vertikalstäbe trägt gewöhnlich 7 Rollen *t* (in der Abbildung nur 4 gezeichnet). Eine Anzahl solcher Rahmen findet sich in gleichmäßigem Abstande in der Länge des Kanals angebracht. Auf den Rollen lagert ein Gestängewerk *g* von 7 Eisenstäben, die am Ende bei *E* durch eine Querstange *q* verbunden sind; Rollen und damit die Stäbe lassen sich durch ein Hebelwerk *h* (Abb. 368, *II*), dessen Wirkung aus der Zeichnung ohne weiteres ersichtlich, von *z* aus in entsprechende, in die Sohle des Ofens eingearbeitete Rinnen versenken und daraus um einige *mm* über die Ofensohle erheben. Um nun die auf der Ofensohle liegenden Glastafeln mittels dieser Vorrichtung fortzubewegen, werden zunächst sämtliche Rahmen und damit das Gestänge durch einen Zug an *z*, wie dargestellt, gehoben. Dadurch heben sich alle Glastafeln, wie Abb. 368 *III e* angibt, etwas über die Ofensohle, indem sie nun auf dem Gestänge ruhen. Wird nun dieses bei *E* durch eine Tür um eine Scheibenbreite aus dem Ofen gezogen, wie die punktierten Linien angeben, so werden sämtliche Scheiben mitgenommen. Nach Entfernung der aus dem Ofen beförderten Scheiben werden die Rahmen und mit ihm das Gestänge durch einen Druck an *z* gesenkt; dadurch kommen die Scheiben wieder auf die Ofensohle zu liegen, und das Gestänge kann unter ihnen weg, ohne sie zu berühren, zurückgeschoben werden. Bei *D* ist nun wieder Platz geschaffen für eine neue Scheibe, und so wiederholt sich der einfache Vorgang von Scheibe zu Scheibe; es erfolgt das Herausnehmen kurz nach dem Strecken jeder Walze, während der Aufenthalt im Kühlofen 9mal so lange dauert, wie das Strecken in Anspruch nimmt.

Die Herstellung der Walzen stellt wohl die größten Anforderungen an die Arbeiter, nicht nur in bezug auf Geschicklichkeit, sondern auch an Lungen- und Muskeltätigkeit; wiegt doch eine solche Walze an 18—19 *kg*. Diese Glasbläser stehen daher sehr hoch im Lohn, sind anspruchsvoll und oft unzuverläßlich in der Innehaltung regelmäßiger Arbeit. Diese Gründe haben immer von neuem, zumal nach den guten Erfahrungen in der Maschinenflaschenfabrikation, Bestrebungen gezeitigt, auch maschinelle Einrichtungen zur Walzenherstellung zu schaffen.

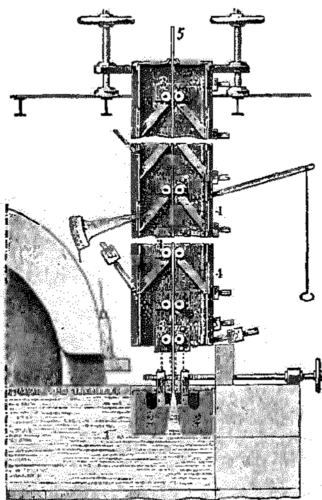
Schon 1884 hat OPPERMANN, Lodelinsart bei Charleroi, seine Idee, die großen Walzen mechanisch herzustellen, in die Praxis überzuführen versucht, aber ohne Erfolg. Das Problem ist später wieder aufgegriffen worden und unter anderen von SIEVERT sowie LUBBERS gelöst worden.

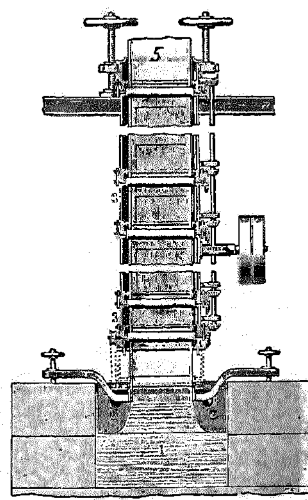
Während das SIEVERTsche Verfahren, bei dem der Handbetrieb nachgeahmt wurde, mit Eingang der letzten Hütte in Sudimir in Rußland ganz verlassen ist, hat LUBBERS (DRALLE, Glasindustrie 984; mitgeteilt von FOURCAULT) die Idee OPPERMANNs (*D. R. P.* 36214 [1885]), Walzen zu ziehen, zu einem brauchbaren Verfahren ausgebildet (Abb. 369; *D. R. P.* 174256 [1904]).


Abb. 369. LUBBERS-Maschine.

In einem Ofen *5* mit verengtem Teil *7*, geheizt durch Gas *33*, befindet sich ein doppelseitig benutzbarer Hafen *3*; man denke sich 2 Häfen mit dem Boden zusammengekittet, welche um eine Achse gedreht werden können, so daß abwechselnd der obere Hafen zum Ausarbeiten, der untere zum Reinigen durch Ausschmelzen benutzt werden kann. Aus dem mit flüssigem Glase gefüllten oberen Hafenteil wird die Walze gezogen. Eine große Pfeife mit sehr verdicktem und glühend gemachtem Fangmundstück, welches zur Vermeidung von Temperaturverlusten mit einer besonderen Vorrichtung *i* versehen ist, wird in die Glasmasse eingetaucht, bis diese haftet, dann mit kleiner Geschwindigkeit, um einen möglichst dicken Glaswulst zu erhalten, der Hals gezogen, dann mit plötzlich gesteigerter Geschwindigkeit unter Einblasen von Luft durch die Pfeife die Kappe des beabsichtigten Durchmessers der Walze gebildet. Nun wird die Ziehgeschwindigkeit auf ein Mindestmaß herabgestellt und allmählich, zugleich unter entsprechender Steigerung der Luftzufuhr, um eine Verdickung der Glaswandungen zu verhindern, erhöht und die so entstehende Walze bis zu einer Länge von 7 *m* herausgezogen. Durch rasches Anheben unter Abschluß der Luftzufuhr schließt sich die Walze, indem das Glas zu einem dünnen Strange ausgezogen wird, der dann leicht nach Abstellung der Ziehvorrichtung abgesprengt werden kann. Nach Absprengung der langen Walze von der Pfeife wird sie in passende Stücke zerschnitten, um gestreckt zu werden. Die großen Schwierigkeiten, dieses Verfahren zu einem ununterbrochenen Betrieb umzugestalten, glaubt HERSHEY (*D. R. P.* 213859) überwinden zu können.

Dieses Ziehverfahren hat FOURCAULT (*D. R. P.* 182829) wesentlich vervollkommet, indem er statt Walzen gleich ebene Glastafeln in Form eines Bandes in ununterbrochenem Betriebe aus der flüssigen Glasmasse herauszog. Er hat die Aufgabe mit großem Geschick gelöst und sein Verfahren in größtem Maßstabe in die Praxis übersetzt; der ursprüngliche Widerstand der Glasarbeiter und die übergroße Vorsicht der Hüttenbesitzer sind überwunden, so daß heute viele Maschinen in Betrieb sind (Sulzbach, Crengeldanz, Torgau, Bleistadt, Teplitz u. a.).


Abb. 370*a*.


Abb. 370*b*.

Ziehvorrichtung von FOURCAULT zur Herstellung von Glastafeln.

Das Ziehverfahren von FOURCAULT ist kurz folgendes (Abb. 370):

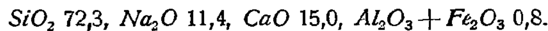
In die flüssige Glasmasse *1* einer kontinuierlichen Glasschmelzwanne wird ein Schwimmer *2*, d. h. ein Trog von länglich rechteckiger Gestalt aus feuerfester Masse, welcher im Boden in der Längsrichtung einen langen, schmalen, an den Enden verengten Schlitz hat, derart eingetaucht und festgehalten, daß durch den ausgeübten Druck die Glasmasse aus dem Schlitz hervorquillt. An diese herausgedrückte Masse wird ein sog. Fangstück, meist eine Drahtglastafel, angeheftet und langsam gehoben. Beim Heben folgt dann ein Glasband *5* in der Ausmessung des Schlitzes, welches bei der

abnehmenden Temperatur bald erstarrt. Das Heben selbst geschieht mittels einer Anzahl übereinander angeordneter, mechanisch bewegter, mit Asbest bekleideter Rollenpaare *3*. Diese Ziehvorrichtung, deren mehrere in gewissen Abständen auf einer Wanne angebracht werden können, ist in einem besonderen Aufbau über dieser untergebracht (Ziehturm *4*), welcher zugleich als Kühlofen ausgebildet ist. Die in Abb. 370*a* sichtbaren schrägen Bleche, welche die Rollen *3* fast berühren, sichern einen methodischen und regelmäßigen Temperaturfall. Das auf diese Weise gezogene endlose Glasband kommt etwa 20' nach dem Ausschöpfen fertig gekühlt aus dem Ziehturm heraus und wird hier in passende Längen geschnitten, worauf die Tafeln dann direkt in die Schneidstuben gebracht werden.

Über Einzelheiten der Arbeitsweise s. *Sprechsaal* **1909**, 48, 49.

Die Idee, die Glastafeln direkt zu ziehen, wird ferner verwertet von COLBURN und von OWENS-LIBBEY übernommen, welcher in seiner Maschine das weiche Glasband durch Rollenführung aus der senkrechten in die waagrechte Ebene überführt und statt des Schwimmers eine andere Einrichtung zur Begrenzung der Breite der Tafeln anwendet.

Ein etwa vor 200 Jahren vor St. Gobain ausgegangenes maschinelles Verfahren zur Herstellung von Tafelglas besteht in dem Gießen und Auswalzen der flüssigen Glasmasse. Dieses nicht ganz mit Recht als Gußglas bezeichnete Produkt kann nicht so dünn wie die vorigen fabriziert werden und dient entweder roh, aus mehr oder weniger unreinen Rohmaterialien hergestellt, zu Oberlichtfenstern und zur Bedeckung von Eisenkonstruktionen u. a. m., oder geschliffen und poliert als Spiegelglas zu großen Schaufenstern und Spiegelscheiben. In seiner Zusammensetzung gleicht es den früheren Tafel- und Hohlglassätzen; so besteht z. B. das Münsterbuscher Gußglas aus


SiO_2 72,3, Na_2O 11,4, CaO 15,0, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 0,8.

Die Schmelze muß, am besten ohne Entfärbungsmittel, ausgenommen vielleicht Selen, zu verwenden, ganz blank und frei von Galle sein und gut geläutert werden. Sie erfolgt in besonderen Häfen mit Einrichtungen, die ein leichtes Fassen mit einer Zange und die Bewegung mittels eines Kranes gestatten, bzw. in SIEMENS-Wannen, aus denen das Glas mit großen Kellen herausgeschöpft wird. Die entnommene dünnflüssige Glasmasse wird möglichst auf einmal, beim Hafenguß jedenfalls aus einem Hafen zur Vermeidung von Schlieren u. s. w. auf einen Gußtisch gegossen und mittels 2 Walzen ausgewalzt. Der Gußtisch muß eine vollkommen ebene, gewöhnlich aus dicken Gußeisenbalken zusammengesetzte Platte haben und wird mit Holzkohlenfeuer vorgewärmt. Die erste große und schwere Walze, welche hohl ist und, um eine ungleichmäßige Ausdehnung zu vermeiden, mit Wasser gekühlt wird, dient zum Ausbreiten der Glasmasse auf die bestimmte, durch untergelegte seitliche Schienen geregelte Stärke, während die kleinere, leichtere mehr das Nachglätten bewirkt. Die früher erreichten kleinen Ausmessungen sind heute weit übertroffen, da man Scheiben von 5×9 *m*, also 45 m^2 Fläche, herzustellen gelernt hat.

Ein bedeutender Fortschritt wurde dann durch die Einführung der Wasserkühlung, auch der Gußtische, gemacht, wodurch die Dickenschwankungen wesentlich herabgedrückt wurden und somit an Schleifarbeit gespart wurde.

Für die Kühlung dieser Scheiben ist der BIEVEZ-Ofen (Abb. 368) vorteilhaft mit 2 Kühlöfen angeordnet.

Da die Streckarbeit fortfällt, ist an Stelle von *A* ein zweiter Kühlofen angebaut und statt zweier Strecksteine ist nur einer von doppelter Länge vorhanden; die Ausweichstelle *C* wird daher überflüssig, und *B* ist als Glühraum ausgebildet, in dem die von *F* aus eingelegten Scheiben wieder auf Rotglut erhitzt werden. Durch den verlängerten Streckstein ist dann erreicht, daß bei jeder Stellung stets eine Hälfte vor dem Kühlofen, die andere im Glühraum steht. Im Betrieb wird sich dann folgender Vorgang abspielen: Auf der vor dem Kühlofen befindlichen Hälfte liegt eine vorher erhitzte Scheibe *1*, während die andere Hälfte leer ist, auf welche eine frischgewalzte Scheibe *2* gebracht wird. Der Streckstein bleibt dann so lange stehen, bis eine neue Scheibe *3* gewalzt ist; nun wird Scheibe *1* in den Kühlofen geschoben, der Streckstein auf die andere Seite gefahren, wodurch Scheibe *2* vor den zweiten Kühlofen und die freie Hälfte in den Glühraum gelangt; auf diese wird nun Scheibe *3* gebracht, worauf der Wechsel nach der anderen Seite u. s. w. abwechselnd fort erfolgt.

Neuerdings ist von CRUIKSHANK ein Ofen mit 5 Vorwärm- und Ausgleichskammern mit anschließendem Kühlkanal eingeführt, der manche Vorzüge haben soll.

Um nun diese an und für sich mechanisch festen Scheiben noch haltbarer zu machen, ist man dazu übergegangen, mittels einer gerippten dritten, zwischen den beiden anderen angeordneten Walze ein Drahtnetz einzudrücken; die dabei sich bildenden vorstehenden Rippen werden von der dritten Walze geglättet, so daß das Drahtgewebe in der Glastafel eingeschlossen wird. Solche Drahtglasscheiben springen zwar bei einer gewaltsamen Verletzung, aber die einzelnen Stücke können nicht auseinanderfallen. Sie sind daher für alle Arten stark beanspruchter Verglasungen von besonderem Wert, ja für Signallaternen fast unentbehrlich. Neuerdings werden auch Formstücke aller Art, besondere Röhren zum Schutz von Wasserstandsrohren an Dampfkesseln, angefertigt. Diese können aber nur nach dem Blaseverfahren hergestellt werden, indem in einen geblasenen Zylinder ein rohrförmiges Drahtnetz eingesteckt und von innen aus ein neuer Glaszylinder dagegen geblasen wird.

Im Anschluß an das Drahtglas soll die Herstellung des nichtsplitternden Glases (Kinonglas, Triplexglas, Neotex, Splintex) erwähnt werden (*D. R. P.* 234150, 236013, 267563). Erfinder ist E. BENEDICTUS, Paris, der zeigte, daß man 2 Glasscheiben mit einer Zwischenschicht aus Celluloid, Gelatine u. s. w., die durch Lösungsmittel erst aufgeweicht worden ist, durch Druck mit dem Glase vereinigen kann. Eine sehr gute Zusammenstellung über die einschlägige Patentliteratur findet sich in *Kunststoffe* **19**, 121 ff. [1929]. Dieses Sicherheitsglas, das hauptsächlich für Automobilwindschutzscheiben Verwendung findet, bricht zwar bei Unglücksfällen u. s. w., aber splittert nicht, da die Zwischenschicht die Splitter festhält. Ein Nachteil dieses Sicherheitsglases ist der Umstand, daß es bei langandauerndem Gebrauch meist stark nachdunkelt, was auf die Zwischenschicht zurückzuführen ist.

In dem Bestreben, auch beim Gußglas die kontinuierliche Arbeitsweise einzuführen, hat FORD eine Anlage geschaffen, bei der das Glas in ununterbrochenem Strom aus der Wanne auf eine große Unterwalze läuft. Er wird mit einer kleinen Oberwalze zur endlosen Tafel ausgewalzt, die sofort in den Kühlkanal eintritt, hinter dem die gewünschten Größen abgeschnitten werden. Dieses einfache Verfahren hat aber den Nachteil, nur Tafeln von 1 *m* Breite zu liefern.

Diesen Mangel hat BICHEROUX in Herzogenrath vermieden, indem er unter Beibehaltung der beiden Walzen von 4 *m* Länge und Aufgeben des kontinuierlichen Arbeitens einen besonderen kippbaren Ausgußtisch verwendet, der den ganzen Inhalt eines Hafens aufnimmt und dann durch langsames Höhergehen das Glas allmählich zwischen die Walzen entleert. Das entstehende, bis zu 19 *m* lange Band wird durch eine besondere Schneideeinrichtung noch während der Walzarbeit in Stücke geschnitten, die dann in die Kühlöfen gebracht werden. Das Verfahren erlaubt auch, dünne Glasscheiben, z. B. für Automobile, zu walzen. Für solche in nicht so großen Ausmaßen nötige Scheiben ist die Einrichtung getroffen, das sonst 4 *m* breite Glasband in 2 Teilsträngen von je 2 *m* austreten zu lassen (s. auch *Ztschr. angew. Chem.* **1921**, 823).

Alles Gußglas ist nicht vollkommen eben und hat eine rauhe Oberfläche, so daß es nicht klar durchsichtig ist. Sollen daraus blanke Scheiben oder Spiegel fabriziert werden, so müssen sie geschliffen und poliert werden. Dies geschieht in 3 aufeinanderfolgenden Arbeitsleistungen: dem Rauhschleifen, indem man eine Glasplatte mit einer anderen oder mit einer Eisenplatte, die in gegenläufiger Bewegung um ihre Achsen gedreht werden, mittels Sandes in zunehmendem Feinheitsgrade vollständig eben parallel schleift, dem Klar- oder Feinschleifen, bei welchem stets 2 Glasplatten mit feinem Schmirgel gegeneinander bewegt werden, und dem Polieren, dem Abreiben der Scheiben mit Polierrot oder Colcothar unter angepreßten Kissen. Auch diese Arbeitsweise ist für große Scheiben kontinuierlich gestaltet worden, indem sie auf einer endlosen Fördereinrichtung durch eine Straße von Schleifapparaten hin- und eine solche von Polierapparaten zurückgeführt werden.

III. Spezialgläser.

Bei Herstellung der Spezialgläser sucht man die allgemeinen Eigenschaften des Glases nach bestimmten Gesichtspunkten zu beeinflussen, u. zw. in bezug auf:

1. die Durchlässigkeit des Lichtes: der Quantität nach für die verzierten undurchsichtigen und getrübten Gläser; der Qualität nach für die gefärbten Gläser; der Auswahl besonderer Strahlen nach für Schutzbrillen und Gläser für photochemische Zwecke;
2. die Brechung des Lichtes: für optische Gläser;
3. die Ausdehnung des Glases: für Thermometer, Hart- und Verbundglas, Glühlichtzylinder;
4. die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien: für chemisches Geräteglas.

Diese bestimmten Eigenschaften erreicht man einesteils dadurch, daß man die gewöhnliche Glasmasse in zähflüssigem Zustande oder die fertiggestellten Gegenstände in der verschiedensten Weise bearbeitet, andererseits dadurch, daß man den Glassätzen selbst schon für den gedachten Zweck eine vom Normalsatz abweichende, aber bestimmte Zusammensetzung gibt.

Verzierte und undurchsichtige Gläser, durch Bearbeitung der Oberfläche hergestellt.

Für unsere Wohnungen und die täglichen Gebrauchsgegenstände ist das Glas von der größten Bedeutung geworden. Die Verteilung des Lichtes durch die Fenster, besonders in die Arbeitsräume, spielt eine hervorragende Rolle. Formen und Aussehen unserer Gebrauchsgegenstände sollen neben der leichten und bequemen Verwendbarkeit auch für das Auge angenehm und abwechslungsreich wirken. Vielfach besteht nun der Wunsch, die Durchsicht, d. h. das Erkennen der Gegenstände hinter den Scheiben, unmöglich zu machen oder das Licht, besonders wenn es von einer starken Lichtquelle ausstrahlt, zerstreut durchgehen zu lassen und zum Teil zu reflektieren, um dem kalten Glasglanze eine angenehmere Wirkung zu geben; endlich erstrebt man eine Abwechslung in der Oberfläche zu dekorativen Zwecken, indem man sie mit Verzierungen aller Art versieht. Diese Veränderungen der Glasoberfläche werden in verschiedener Weise erreicht, die man in mechanische und chemische Verfahren trennen kann.

Die mechanischen Verfahren bestehen darin, daß Unebenheiten auf der Glasoberfläche erzeugt werden, einesteils durch Anbringen reliefartig vortretender Erhebungen des unverletzten Glases, andererseits durch künstliche Verletzung der Oberfläche.

a) Die erste Art kann bewirkt werden zugleich mit der Formgebung, indem Hohlglas in Formen, in denen die gewünschten Figuren eingeschnitten sind, ausgeblasen, bzw. Tafelgläser mit Walzen in entsprechender Gravierung ausgewalzt werden, Kathedral- und Ornamentglas, oder indem die fertigen Hohlgläser besonders bearbeitet werden. Zum Beispiel:

1. Eisglas. Das fertig geblasene Stück wird noch rotglühend in mehr oder weniger fein gepulvertem Glase unter Beobachtung der möglichst gleichmäßigen Verteilung umgewälzt und nach nochmaligem Erwärmen, um das Pulver fest haftend anzuschmelzen, wieder in dieselbe Form geblasen.

2. Umsponnenes Glas. Ein in die gewünschte Dicke ausgezogener Glasfaden wird um das an ein kleines Nabeleisen geheftete, noch heiße Gefäß, welches auf einer Drehbank in rotierende Bewegung gesetzt wird, spiralförmig aufgesponnen und ebenfalls durch Anwärmen fest zum Haften gebracht. Eine schlechte Nachahmung dieser schön wirkenden Gläser wird durch Blasen des Külbels in eine mit einer eingravierten Spirale versehene Form hergestellt.

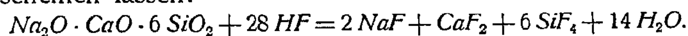
b) Durch die zweite Art der Erzeugung von Unebenheiten – die Verletzung der Oberfläche – werden folgende Gläser hergestellt:

1. Geschliffene Gläser. Der Schliff dient bei den Hohlgläsern hauptsächlich zur Verzierung, indem man den runden Formen in Nachahmung der Krystalle mehr oder weniger reich geformte Flächen und vertiefte Linien anschleift. Es geschieht durch Handarbeit mittels dünner, rotierender Scheiben, die als Schleifräder dienen. Wie bei der Spiegelglasschleiferei wird erst rauh mit Eisenrädern, dann klar mit Kupferrädern geschliffen, und schließlich mit Holzrädern poliert. Neuerdings haben die beliebten, außerordentlich tief geschliffenen Gegenstände, Schalen, Römer u. s. w., die natürlich mit Recht sehr hoch im Preise stehen, einen scharfen Konkurrenten in einer billiger herzustellenden, aber guten Nachahmung erhalten, indem man die tiefen Einschnitte erst durch Vorpressen in einer geschnittenen Form erzeugt und die damit nicht zu erzielende Scharfkantigkeit, Schönheit des Glanzes durch Nachschleifen und Polieren nachholt. Durch das Vorpressen wird natürlich sehr viel Zeit an Schleifarbeit gespart, die teure Arbeitskraft des Schleifers also besser ausgenutzt, da er bedeutend mehr Stücke fertigstellen kann. Wird das Schleifen nur so tief geführt, bis die glänzende Oberschicht entfernt ist, so erhält man gravierte Gläser. Die oft in reicher und kunstvoller Form ausgeführten Verzierungen werden mit einem Kupferrädchen, welches mit in Öl angerührtem Schmirgelpulver benetzt wird, freihändig von dem Kunstschleifer angebracht und erscheinen als matte, angenehm warm wirkende Zeichnungen im durchsichtigen Glase. Eine Gravierung von eigenartiger Wirkung wird auch durch Einritzen der Verzierung mit dem Diamanten erzielt.

Eine andere Art der künstlichen gewaltsamen Verletzung der Oberfläche, deren genaue Formgebung man aber nicht in der Hand hat, wird bei folgenden angewendet:

2. Mattierte Gläser. Das Mattieren der Gläser ist die älteste Art der Oberflächenverletzung und hat sich beim Schleifen der Gläser von selbst ergeben, indem man die klargeschliffenen Flächen unpoliert gelassen hat. Sie wurde bei Hohlgläsern, besonders Lampenglocken, dadurch ausgeführt, daß man diese durch einen Mechanismus in schwingende Bewegung setzte und mit Wasser und Sand bedeckte, welcher die äußersten Schichten abrieb. Diese Arbeitsmethode ist wohl vollständig durch das Sandstrahlgebläse verdrängt, welches, von TILGHMANN erfunden, durch die Wiener Weltaustellung 1873 bekannt wurde. Ein aus einem Behälter auslaufender Strahl feinen scharfen Sandes wird durch einen mittels Gebläse erzeugten starken Luftstrom gegen die in Drehung versetzten Gegenstände geblasen. Mit Leichtigkeit lassen sich statt der ganzen Flächen auch nur Teile der Oberfläche mattieren, wenn man mittels übergelegter Schablonen oder mit Asphaltlack hergestellter Überzüge das Anprallen des Sandes an das Glas verhindert. Auf diese Art können in billiger und schneller Weise die einfachsten wie verwickeltsten Zeichnungen erzeugt werden. Da aber die mattierten Stellen gleichmäßig matt erscheinen und keine Abwechslung zeigen, so reichen die mit dem Sandstrahlgebläse hergestellten Verzierungen bei weitem nicht an die Schönheit handgravierter Zeichnungen, welche eine Verschiedenheit der Mattierung in sich aufweisen, heran.

Eine schöne Mattierung wird auch durch die Ätzung hervorgerufen. Dieses chemische Verfahren beruht auf der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf das Glas, indem sie einesteils Silicium löst und als Fluorsilicium entweicht, andernteils in das Glas eintritt und mit den Basen, hauptsächlich Kalk, Aluminium und Blei, größere oder kleinere Krystalle von Fluoriden bildet, die durch ihre Reflexion das Glas matt erscheinen lassen:



$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2 + 28\,HF = 2\,NaF + CaF_2 + 6\,SiF_4 + 14\,H_2O.$$

Die chemische Einwirkung ist je nach den Glasarten verschieden; am leichtesten werden Blei-, am schwersten harte Kali- und Borosilicatgläser angegriffen.

Der Fluorwasserstoff übt je nach der Form, wie er angewendet wird, die verschiedenste Wirkung aus. Die wässerige Lösung, als Flußsäure, löst Glas nur auf ohne Krystallabscheidung, ist also nicht geeignet zum Mattieren, wohl aber um Zeichnungen einzugraben, die ihre blanke Oberfläche behalten sollen — Klarätzen —,

ferner wird damit die sog. Säurepolitur erzeugt, indem man rauhgeschliffene Gegenstände in die richtig verdünnte Säure längere oder kürzere Zeit eintaucht. Diese Art der Politur ist äußerst schnell ausgeführt und bei gleicher Güte billiger als diejenige mit dem Polierrad.

Zum Mattieren muß der Fluorwasserstoff als Gas angewendet werden, d. h. die zu mattierenden Stellen müssen den Dämpfen ausgesetzt oder mit einem Brei von Flußspat und Schwefel- oder Salzsäure, meist noch unter Zugabe indifferenter Stoffe, hauptsächlich Kaliumsulfat, bestrichen werden. Die Zumischung von Salzen hat folgende Wirkung: Bei der Reaktion bildet sich, wie die Gleichung zeigt, Wasser. Dieses wird durch Aufnahme von Fluorwasserstoffgas zu Flußsäure, welche ein bedeutendes Lösungsvermögen auch für die in Wasser unlöslichen Kalk- und Bleifluoride besitzt; die anfänglich ausgeschiedenen Krystalle würden wieder in Lösung gehen, also eine Klarätzung wie bei Anwendung wässeriger Flußsäure eintreten. Die Löslichkeit wird aber wesentlich verhindert und die Bildung von Krystallen erheblich erhöht bei Gegenwart von Salzlösungen; je konzentrierter diese sind, desto kleiner die Kryställchen, d. h. desto feiner die Mattierung. Eine bewährte Mischung besteht aus 250 *g* KHF_2, 140 *g* K_2SO_4, 250 *g* HCl und 1 *l* Wasser. Diese Ätzung geht verhältnismäßig tief in das Glas; eine weniger starke, nur oberflächlich wirkende wird durch die sog. Trockenätzung bewirkt.

Schon BERZELIUS hatte gefunden, daß trockenes, saures Fluorammonium Glas angreift und matt ätzt; dieser Befund ist später bestätigt und erklärt worden durch den Umstand, daß dieses Salz ebenfalls die Löslichkeit der Fluoride herabsetzt, also gleich dem Kaliumsulfat wirkt. Ein das Ätzmittel enthaltender steifer Brei bzw. Asphaltfarbe wird mit einem Gummistempel auf das Glas gebracht, bzw. ein nach dem Umdruckverfahren hergestellter Papierdruck nach Art der Abziehbilder aufgetragen. Zur schnelleren Trocknung und Wirkung werden die gezeichneten Gegenstände einen Augenblick in einen heißen Ofen gehalten.

Zum Markieren von Glas kann neben Flußsäure u. s. w. ein Stift aus Aluminium oder Alundum dienen; man kann auch die einzuätzende Schrift mittels Gummistempels aufdrucken, mit Bleioxyd bestreuen und nach dem Abbürsten des von der Stempelfarbe nicht zurückgehaltenen *PbO* durch Erhitzen in der Flamme die Schrift fixieren.

Über Kunstätzerei s. SPRINGER (Literatur).

Einen noch geringeren Angriff auf Glas üben die Dämpfe von Chloriden aus; diese Wirkung wird benutzt zur Herstellung von

3. Irisglas. Die fertigen Gegenstände werden den in glühenden Muffeln erzeugten Dämpfen eines meist geheimgehaltenen Präparats, wahrscheinlich bestehend aus Mischungen von Zinn- bzw. Titanchlorid mit Salzen des Strontiums und Bariums oder Bleizucker u. a., eine bestimmte Zeit lang ausgesetzt. Hierbei wirkt wohl ausschließlich das entstehende Salzsäuregas, welches umgekehrt wie Flußsäure basische Anteile des Glases herauslöst und Kieselsäureteilchen in äußerst dünnen Blättchen an der Oberfläche ausscheidet, welche dann im reflektierten Licht das bekannte Farbenspiel des Regenbogens zeigen, im durchfallenden Licht aber kaum bemerkbar sind.

Ein weit stärkerer mechanischer Angriff auf die Glasoberfläche wird beim

4. Eisblumenglas angewendet. Auf die fertige Ware, die vorteilhaft erst auf irgendeine Weise mattiert ist, wird ein mit bestem Leim dick bestrichenes Papier gepreßt und trocknen gelassen. Bei diesem Eintrocknen springt allmählich der Leim in Teilstücken ab und reißt mehr oder weniger dicke Oberflächenschichten des Glases heraus. Die entstehenden muschelförmigen Bruchflächen sind glänzend, den Eisblumen am Fenster ähnlich, und verhindern das Durchsehen, da die durchgehenden Lichtstrahlen nach allen Richtungen hin gebrochen werden.

5. Krokodil-, auch Eisglas genannt. Man erzeugt durch plötzliches Abschrecken des noch glühenden Kübels durch Eintauchen in Wasser eine Unmenge unregelmäßiger Risse und Sprünge in den äußeren Schichten, welche durch nochmaliges kurzes Anwärmen nun ganz oberflächlich wieder verschmolzen werden, und bläst

dann in der Form fertig aus. Die zuerst eng aneinander liegenden Risse dehnen sich beim Ausblasen zu schlangenhautähnlichen Gebilden aus. Diese früher nur auf Hohlglas angewendete Methode ist neuerdings auch auf Fensterglas ausgedehnt worden, nachdem man gelernt hatte, auch Walzen, wenn auch nicht in der Größe der Fensterglasindustrie, zu blasen und zu strecken, ohne daß die Risse wieder bei der Bearbeitung vollständig verschwinden.

Getrübte Gläser.

Die getrübten Gläser haben in noch höherem Maße als die mattierten den Zweck, die grellen Strahlen einer starken Lichtquelle zu dämpfen und eine gleichmäßigere Verteilung des Lichtes im Raume zu bewirken. Sie sind, zumal in ihren dichtgetrübten weißen Arten, als Übergang zu den Farbgläsern zu betrachten. Ihrem Zwecke entsprechend, werden sie meist für Beleuchtungskörper hergestellt, in geringerem Maße für Kunst- und Ziergefäße. Die Trübung dieser mit dem allgemeinen Namen Milchgläser bezeichneten Waren kann in verschiedener Weise erzeugt werden, nach der man unterscheidet:

1. Beinglas, so genannt, da, zuerst wohl von KUNKEL, Knochenasche als Trübungsmittel dem Glassatze zugesetzt worden war. Später ist dann Guano empfohlen worden, und heute bedient man sich außerdem des natürlichen Phosphorits. Die trübende Substanz ist der phosphorsaure Kalk. Er geht, dem Glassatze zugesetzt, bei hoher Temperatur vollkommen in Lösung, und man erhält eine homogene durchsichtige Schmelze, welche bei schnellem Erkalten auch zu einem farblosen Glase erstarrt; bei langsamer Abkühlung aber tritt eine milchige Trübung ein. Früher glaubte man, nach EBELL eine Ausscheidung von Calciumpyrophosphat als Ursache annehmen zu müssen. Nach neueren Untersuchungen, vor allem bei Herstellung des Jenaer Milchschirms, ist besonders von GÜRTLER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **40**, 225 [1904]), ZSCHIMMER (*Chem.-Ztg.* **25**, 730 [1901]), SCHARRER (ABEGG, Handbuch der anorgan. Chem. 3, 2, 391) festgestellt, daß aus der klaren Schmelze zwei nicht mischbare klare Flüsse entstehen, deren einer in kleinen Tröpfchen in dem anderen fein verteilt ist, so daß eine emulsionsähnliche Mischung, wie die Milch sie darstellt, vorliegt. Unter dem Mikroskop erkennt man zahlreiche, in einer klaren glasigen Grundmasse zerstreute, durchsichtige Kügelchen anderer Lichtbrechung. Hiermit ist die altbekannte Tatsache, daß Beingläser von allen anderen Milchgläsern am lichtdurchlässigsten sind, erklärt, weil von ihnen natürlich sehr wenig Licht absorbiert wird, da ja beide, Grundmasse und Tröpfchen, durchsichtige Gläser sind. Sie können leicht daran erkannt werden, daß sie die Flammen mit roten Umrissen durchscheinen lassen.

2. Kryolithglas. Des teuren Ausgangsmaterials und der immerhin nicht ganz leichten Herstellung wegen stehen die Beingläser hoch im Werte; man suchte daher schon frühzeitig nach einem billigeren Ersatzmittel und fand es in dem Kryolith, $Na_6Al_2F_{12}$. Die Frage, was aus dem Fluor des Kryoliths wird, hat die Chemiker vielfach beschäftigt. Während BENRATH kein Fluor in seinen Analysen angibt und daher diesem beim Zustandekommen der Trübung keine Bedeutung zuschrieb, haben andere Forscher oft erhebliche Mengen gefunden. Je höher und länger man die Schmelztemperatur hält, umsomehr Fluor wird als SiF_4 entfernt, und man bekommt schließlich klares Glas. Auch beim Einschmelzen des Glassatzes unter Zugabe von Fluoralkali und Flußspat erhält man selbst bei ziemlich hohem Fluorgehalt durchsichtige Gläser. Nach Untersuchungen von EBELL, WEINREB (*Dinglers polytechn. Journ.* **256**, 361), SCHOTT (*Sprechsaal* **1885**, 356), ZSIGMONDY (*Dinglers polytechn. Journ.* **271**, 36) neigt man heute zu der Annahme, daß das gleichzeitige Vorhandensein von Tonerde und Fluoriden die Ursache der Trübung ist, u. zw. durch Ausscheiden feinster fluorhaltiger Krystalle. Es ist also ein gewollter künstlicher Entglasungsprozeß, dessen Gelingen bzw. dessen möglichste Gleichmäßigkeit viel Erfahrung und Sachkenntnis, besonders bei der Kühlung, erfordert.

An Stelle des natürlichen Kryoliths nahm man erst Feldspat allein, später eine Mischung von diesem mit Flußspat zur Herstellung des Spatglas genannten Artikels. Feldspat allein ist ebenfalls sehr löslich im Glasflusse und erzeugt auch eine milchige Trübung; aber die Verarbeitung ist schwer, die Schmelztemperatur sehr hoch, so daß man vorteilhaft einen Zusatz von Flußspat gibt. Neuerdings dient auch das künstliche Natriumfluorid (Bd. **I**, 274) zur Trübung.

3. Eine ausgesprochene Entglasung der gewöhnlichen Gemengeanteile ohne Zusätze zeigt das Alabasterglas. Es ist ein nur mit Kieselsäure übersetztes, wenig kalkhaltiges Kaliglas, welches seit langer Zeit in Böhmen hergestellt wird. Die eigenartige Trübung wird durch ausgeschiedene Kieselsäure hervorgerufen.

Die Erscheinung der Entglasung findet sich ferner bei dem wegen seiner Ähnlichkeit mit einer Tonware Keramo bezeichneten, nach dem Verfahren von GARCHEY (*D. R. P.* 91203, 122662, 139335) hergestellten Produkte. Auf gewöhnliche Weise erschmolzenes Glas wird mehr oder weniger zerkleinert und in eisernen Formen, in Sand und Asche eingebettet, längere Zeit auf Erweichungstemperatur gebracht, bis Entglasung eingetreten, darauf schnell in einem Schmelzofen erhitzt, bis ein Teil geschmolzen ist, so daß ein Brei von entglasten Stücken in geschmolzener Mutterlauge entsteht, welche Masse zu Steinen für Fußbodenbeläge und architektonische Zwecke gepreßt wird. Das Ziel, eine wie Glas leicht formbare Masse, aber von geringerer Sprödigkeit und durch die verfilzten Krystalle von außerordentlicher Festigkeit zu erhalten, ist damit vollkommen erreicht.

Bei den vorgenannten Gläsern ist die Menge der trübenden Substanzen so hoch, daß sie milchweiß erscheinen; geht man mit dem Zusatz herunter, so wird die Trübung natürlich schwächer und oft natürlichen getrübten Mineralien (Opal) ähnlich, wonach sie denn auch als Opalglas bezeichnet werden.

4. Eine andere Art der Erzeugung milchiger Trübungen besteht darin, daß man dem Gemenge einen undurchsichtigen, im Schmelzfluß unlöslichen Körper zusetzt, der also gar nicht in Reaktion tritt und nur durch seine Anwesenheit in feiner Verteilung wirkt. Als solcher ist Zinnoxyd von hervorragender Bedeutung zur Herstellung der Emaille (s. d. Bd. **IV**, 411) geworden; in der Glasindustrie findet er nur beschränkte Anwendung, wesentlich für die Fabrikation der Zifferblätter unserer Taschenuhren und des Mousselinglas genannten Artikels. Fein gepulverte Emaille wird mit einem Klebemittel verrührt und mittels Schablonen eine netz- oder gewebeähnliche Zeichnung auf eine Fensterglasscheibe aufgetragen, getrocknet und dann in der Muffel eingebrannt. Solche Mousselinglasscheiben haben die Eigentümlichkeit, daß sie von einer Seite durchsichtig sind, während man von der anderen nicht hindurchsehen kann. Diese Erscheinung zeigen die heute vielfach mit dem Sandstrahlgebläse oder durch Ätzung hergestellten schlechteren Nachahmungen nicht. Das teure Zinn ist, besonders vom Kriege an, durch Zirkonoxyd (Terrar) und Titansäure, welche aber nicht die Deckkraft vom Zinnoxyd besitzen, ersetzt worden.

5. Die dichten Emaillegläser lassen in dünnen Schichten das Licht noch durch; geht man mit der Verhinderung der Durchlässigkeit des Lichtes nun noch weiter, so daß letztere auf einer Seite ganz aufgehoben wird, und legt man zugleich den Hauptwert auf eine möglichst vollkommene Reflexion, so ist die Grundlage gegeben zur Herstellung der Spiegel. Beide Zwecke erreicht man am besten durch einen einseitigen Überzug von Metall. Als solches diente früher ausschließlich Zinnamalgam. Auf einer in einer flachen Wanne liegenden Schiefer- oder Marmorplatte wird Blattstanniol ausgebreitet und allmählich unter Einreiben mit einer dünnen Schicht Quecksilber übergossen, dann die sorgfältig gereinigte Glasscheibe vorsichtig, ohne daß Luftblasen entstehen, aufgelegt und zum festeren Andrücken mit steigenden Gewichten belegt; bald darnach wird die Platte mit dem Spiegel auf der einen Seite durch einen geeigneten Mechanismus langsam mehr und mehr

gehoben, um das überschüssige Quecksilber ablaufen zu lassen; nach 24^h haftet die Belegung so fest, daß man den Spiegel allein aufrechtstellen kann, und nach 4 Wochen ist das Abtropfen vollendet, der Spiegel fertig. Wegen der großen Giftigkeit der Quecksilberdämpfe wird dieses Verfahren nur noch in geringem Maße ausgeübt. Die Amalgamspiegel zeigen noch keine vollkommenen Bilder, einerseits wegen der immer noch vorhandenen Unebenheiten im gewöhnlichen Fensterglase, andererseits wegen nicht vollkommener Reflexion. Die heutigen Ansprüche werden nur durch Silberspiegel unter Verwendung der früher genannten, beiderseits parallel und eben geschliffenen, ganz fehlerfreien Spiegelscheiben erfüllt. Diese müssen völlig rein und frei von Fett sein, sie werden mit einer Versilberungsflüssigkeit übergossen und einige Zeit – 15′ – stehen gelassen, wobei größte Reinlichkeit herrschen und auf möglichst gleichmäßige Temperatur (20–30°) gesehen werden muß. Das Abscheiden des Silbers auf Glas ist von DRAYTON 1843 zuerst beobachtet, von LIEBIG (*A.* Suppl. 5, 257 [1867]) aber erst zu einer brauchbaren Spiegelfabrikation ausgearbeitet worden. Allgemein bestehen die Versilberungsflüssigkeiten aus schwach ammoniakalischen Silbernitratlösungen, denen ein Reduktionsmittel, wie Seignettesalz oder Traubenzucker, kurz vor Gebrauch zugemischt wird. Im allgemeinen wird nach der ursprünglichen, von LIEBIG gegebenen Vorschrift gearbeitet.

Eine Lösung von 50 *g* Silbernitrat in 100 *g* Wasser wird mit Ammoniaklösung vom *spez. Gew.* 0,912 langsam versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich eben gelöst hat, und dann auf 5 *l* mit Wasser verdünnt (Lösung I). – 9 *kg* Seignettesalz werden in 5 *l* Wasser gelöst (Lösung II). Vor dem Gebrauch werden gleiche Mengen der filtrierten Lösungen I und II gemischt. Es ist zu vermeiden, *konz.* ammoniakalische Silbernitratlösungen, besonders wenn solche noch Ätzkali enthalten, aufzuheben, da infolge von Verdunstung von Ammoniak sich leicht das BERTHOLLETS Knallsilber bilden kann, wobei schwere Explosionen auftreten können (*Chem.-Ztg.* **1927**, 804, 935; **1928**, 12; **1929**, 354; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 1993). Weitere Vorschriften gibt CREMER, s. Literatur.

Um Fleckenbildung bei den Silberspiegeln zu vermeiden, wird die sorgfältig gereinigte Spiegelglasoberfläche in horizontaler Lage mit einer ganz verdünnten frisch bereiteten Zinnchlorürlösung übergossen und kurze Zeit damit in Berührung gelassen. Erst nachdem die Zinnchlorürlösung wieder abgegossen und die Scheibe sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen ist, erfolgt die eigentliche Versilberung (F. BAUM, *Chem. Ztg.* **1929**, 374).

Der Vorzug der Silberspiegel liegt in der geringen Absorption, sie haben nur einen Lichtverlust von 9%, während Amalgamspiegel einen solchen von 33% besitzen. Um die überaus dünne Silberschicht, deren Stärke man auf nicht mehr als $^1/_{16000}$ *mm* berechnet hat, zu schützen, wird sie erst mit einem säurefreien Dammarlack und dann mit Schellacklösung überzogen. Das schon von LIEBIG (*Dinglers polytechn. Journ.* **151**, 284) vorgeschlagene galvanische Verkupfern des Silberüberzuges ist nach langer Pause wieder aufgenommen worden, hauptsächlich für die Lampen der Automobile.

Gefärbte Gläser.

Die gefärbten Gläser werden hergestellt, um die Art des durchgelassenen Lichtes zu beeinflussen, die Absorption der Lichtstrahlen auszuwählen. Man bedient sich hierzu hauptsächlich der Metalloxyde und -sulfide und der Metalle als solcher. Die hiermit erzeugten Farbgläser dienen zum großen Teil auch als keramische Farben (s. d. Bd. **IV**, 815); es mögen hier nur einige besondere, durch das sog. Anlaufverfahren hergestellte Gläser besprochen werden.

Die Fabrikation von Rubinglas, welches den Römern schon bekannt war, ist vor langer Zeit verlorengegangen und erst 1824 von ENGELHARD wieder aufgefunden worden, nachdem er festgestellt hatte, daß es durch Kupfer gefärbt war. Ein anderes Rubinglas war erstmals von KUNKEL (gestorben 1703) hergestellt, der sein Geheimnis mit ins Grab genommen; es ist erst 1836 FUSS gelungen, Gold in diesem Glase nachzuweisen und die Methode der Färbung zu lehren.

Werden dem Glassatze nur geringe Mengen, 0,25%, *Cu* in Form seiner Verbindungen, hauptsächlich Kupferoxyd, mit einem Reduktionsmittel, meist Zinnoxydul, bzw. 0,01% Gold in beliebiger Verbindung zugesetzt, so entstehen nach der Schmelze

farblose Gläser, welche erst nach darauffolgendem Wiederanwärmen die schöne rote Farbe annehmen, d. h. anlaufen. Die Anlauftemperaturen sind verschieden, je nach der Zusammensetzung; schwerer schmelzbare Sätze bedürfen höherer Grade. Goldrubin gelingt am leichtesten in Bleiglas, während Kupferrubin auch in einem nicht zu strengflüssigen Kalkglas gut entsteht. Immerhin ist beim Anlaufenlassen Vorsicht und Übung nötig; denn die schönen roten Gläser werden mißfarbig und trübe, wenn Temperatur und Zeit nicht richtig gewählt, vor allem bei zu langem und starkem Erhitzen.

Die Natur der farblosen Form ist noch nicht sichergestellt. Die Annahme, daß es eine wahre Lösung von metallischem Golde in einatomigem Molekularzustande, ähnlich dem der Metalle in geschmolzenen Legierungen, sei, ist zweifelhaft geworden durch die Arbeiten von MAXWELL-GARNETT (Trans. Roy. Soc. **205**, A, 251 [1906]), der das Vorhandensein des Goldes in chemischer Verbindung, vielleicht als Silicat, für wahrscheinlicher hält. Dagegen hat die gefärbte Form eine einwandfreie Erklärung gefunden. Nachdem es — zuerst FARADAY (*Ann. Physik* **101**, 383 [1857]) — gelungen war, Gold und Kupfer (PAAL und LENZE, *B.* **39**, 1550 [1906]) in kolloidaler Form in Wasser zu lösen, wobei diese Lösungen ähnlich rote Färbungen zeigten wie die Rubingläser, lag die Annahme nahe, daß auch hier die Metalle kolloidal vorhanden sind. Für den Goldrubin ist dies einwandfrei bewiesen und die Größe der Teilchen bestimmt (SIEDENTOPF und ZSIGMONDY, *Ann. Physik* [4] **10**, 33 [1903]), während für den Kupferrubin noch kein direkter Beweis erbracht ist.

Nach dem Anlaufverfahren kann man auch bei einigen sonst schwach gefärbten Gläsern eine stärker und kräftiger hervortretende Farbe erzielen; hauptsächlich gelingt dies bei den unschönen, gelben bis bräunlichen, sulfidhaltigen Gläsern, vor allem dem mit Cadmiumsulfid gefärbten, welches dann das leuchtende Kaisergelbglas ergibt, und den selenhaltigen, schwach rosa gefärbten Gläsern, zumal wenn einem solchen Glassatz etwas Cadmiumsulfid hinzugesetzt war, wodurch der feurige Selenrubin entsteht.

Wie die kolloidalen Lösungen nur unter Umständen klar bleiben bzw. unter Zusätzen von Salzen u. a. allmählich durch das Wachstum und Zusammenlagerung der Teilchen (KIRCHNER und ZSIGMONDY, *Ann. Physik* [4] **15**, 573 [1904]) ausflocken, so kann sich auch im weichen Glase die Bildung größerer Komplexe vollziehen, welche dann in Goldgläsern die bekannten leberfarbigen bis braunen Trübungen, in Kupfergläsern die opakroten Färbungen hervorrufen. Eine absichtlich hergestellte, sehr schöne Art dieser durch Anlaufenlassen getrübten Gläser bildet der goldhaltige Saphirin sowie der Hämatinon oder Porporino, ein schon im Altertume bekanntes blutrotes Glaserzeugnis, den man bei den Ausgrabungen in Pompeji häufig gefunden hat, dessen lange in Vergessenheit geratene Herstellung erst PETTENKOFER 1847 wieder gelungen ist. Ein etwa 15% Kupferhammerschlag enthaltendes Bleiglasgemenge wird eingeschmolzen und der Schmelze Eisenhammerschlag bzw. etwas Kohle zugefügt. Dieses mißfarbige braune Glas nimmt dann beim Anlaufenlassen bei eben beginnender Erweichungstemperatur während mehrerer Stunden die schöne opake rote Farbe an. Diese erscheint dem unbewaffneten Auge gleichartig; aber schon bei mäßiger Vergrößerung erkennt man rote, metallisch glänzende Kupferflitterchen, welche in eine grünliche Grundmasse eingebettet sind. Setzt man nach PETTENKOFER dieses Hämatinonglas, zumal nach Einschmelzen größerer Mengen von Eisenhammerschlag, einer nochmaligen Erwärmung aus und läßt die Abkühlung ganz allmählich während mehrerer Tage eintreten, so haben die Teilchen schon so viel Zeit, sich zu mit bloßem Auge sichtbaren Kryställchen zusammenzulagern, und man erhält den von Murano bei Venedig ausgegangenen Aventurin, dessen Herstellungsweise ebenfalls verlorengegangen war. Bei seinen Arbeiten über diese Gläser fand PETTENKOFER noch ein reich mit Krystallen versetztes dunkles Gas, dem er den Namen Astralit gab. Diesen Vorbildern hat man

später noch einige durch schöne Krystallausscheidungen hervorragende Gläser, den Chrom- bzw. Eisenoxydaventurin sowie Gemische aller dieser, folgen lassen. In der Neuzeit, nachdem man die Technik in weitem Maße zu beherrschen gelernt hat, sind in der Keramik die Krystallglasuren außerordentlich ausgebildet worden.

Ebenso wie Kupfer und Gold wird auch Silber von dem Glasfluß kolloidal aufgenommen und erteilt diesem eine Gelbfärbung. Mit dem Anlaufverfahren hat man hier meist Schwierigkeiten und Mißerfolge, indem sehr leicht nebelförmige Trübungen entstehen, obschon die Löslichkeit des Silbers im Glasflusse in der Mitte zwischen Gold und Kupfer steht. Um dieser unangenehmen Erscheinung, für die man noch keine Erklärung hat, aus dem Wege zu gehen, hat man beim Silber ausschließlich die sonst nur selten in Gebrauch genommene Färbung durch Lasur oder Ätze, besser heute mit Beize bezeichnet, angewendet. Bei diesem Verfahren werden die fertigen Gläser mit einem Überzug versehen, der aus einer Mischung von Farbkörper und indifferenten Stoffen, meist Ton, besteht, und dann in der Muffel bis nahe zur beginnenden Erweichung erhitzt, wobei das betreffende Oxyd oder Metall des Farbkörpers oberflächlich vom Glase aufgenommen wird. Bei Verwendung von Silbersalzen als Farbkörper geht Silberoxyd in Lösung, u. zw. bei reinen eisenfreien Gläsern ohne Gelbfärbung; diese kommt erst durch ein Reduktionsmittel zustande, so daß metallisches Silber gebildet werden kann, welches dann, in kolloidaler Form gelöst, die Farbe erzeugt. Bei eisenhaltigen Gläsern genügt meist das vorhandene Eisenoxydul. Auf die gleiche Art, jedoch nur im reduzierenden Ofengange, läßt sich mit kupferhaltigem Glase ein vom Rubin verschiedenes, eigentümliches Rot erzeugen.

Die Färbekraft der zur Verwendung kommenden Farbkörper ist meist sehr stark und erschwert in hohem Maße die an und für sich nicht leichte Technik des Färbens, zumal in der Erzielung bestimmter Abstufungen. Man führt daher durchgehende Färbungen durch die ganze Masse der Gegenstände nicht häufig und nur für besondere Zwecke aus. So hat STRASSER seine mit einem 53% Bleioxyd enthaltenden Glase, dem Straß, hergestellten Edelsteinimitationen durchgefärbt, und zur Nachbildung von Jett ist schwarzes Glas, Hyalithglas, durchgehend mit einer Mischung von Chromeisenstein, Braunstein, Kobalt und Eisenoxyd gefärbt.

In den meisten Fällen geschieht die Durchfärbung in der Masse und dann möglichst bis zu den tiefsten Tönen nur zur Herstellung von Zwischenprodukten, welche für besondere Färbetechniken gebraucht werden, wie Stäbchen und Pulver zur Glasmalerei, besonders aber für die Methode, die mit Überfangen bezeichnet wird, mittels deren man leicht jede beliebige Tonung erzielen kann. Sie besteht darin, daß man farbloses Glas entweder von innen oder außen mit einer je nach der gewünschten Tiefe des Tones dünneren oder dickeren Schicht von gefärbtem Glase überzieht. Dies geschieht nach verschiedenen Methoden. Erstens dadurch, daß der Glasbläser zuerst Farbglas aus dem Hafen an die Pfeife heftet und mit farblosem Glase umhüllt und nun den Gegenstand ausbläst – Innenfärbung – bzw. umgekehrt verfährt – Außenfärbung. Nach der zweiten Methode bläst der Arbeiter erst eine Hülle in der Form, sprengt diese von der Pfeife und bläst das andere Glas in diese hinein; nach dem Anwärmen, wobei sich die beiden Schichten fest vereinigen, bläst er den Gegenstand fertig aus. Drittens wird von dem farbigen Glase ein starker Stab – der Zapfen – hergestellt, von welchem ein Stück abgeschnitten, an das Hefteisen gebracht und im Ofen erweicht wird. Dieses weiche Glas wird dann über dem an der Pfeife hängenden Külbel von farblosem Glase möglichst gleichmäßig verteilt und nun zum gewünschten Gegenstande in der Form ausgeblasen. Innen- und Außenüberfang können natürlich an einem Stück angebracht werden und auch mit mehreren verschieden gefärbten Gläsern öfters

wiederholt werden. Entfernt man dann von den übereinander liegenden Schichten durch Schliff, Ätzung und andere mechanische Bearbeitung Teile der Überfänge bis zu verschiedenen Tiefen, so kann man alle vorhandenen Farben in gewünschter Form bloßlegen und die verschiedensten, ja sogar kunstvolle gemäldeähnliche Verzierungen erzielen (GALLÉ, WEISS u. a.). Eine eigene Wirkung durch Überfangen erzielt man beim Atlasglas. Ein aus gefärbtem Glase bestehendes Külbel wird in eine mit Vertiefungen versehene Form geblasen und dann mit farblosem Glas derart überfangen, daß Luftschichten in den vertieften Stellen verbleiben; nach dem Mattätzen der Außenfläche entstehen dann durch vervielfachte Reflexion die atlasähnlichen Erscheinungen.

Eine neuere Art bunter Scheiben, welche nicht einfarbig gefärbt, sondern eine ganze Anzahl verschiedener Farben in mannigfacher Abwechslung nebeneinander zeigen, wird dadurch hergestellt, daß man in einem farblosen Glasflusse verschieden gefärbtes Glas in größeren oder kleineren Anteilen an mehreren Stellen verteilt, ohne daß eine merkliche Mischung eintritt. Darauf wird der ganze Hafeninhalt auf dem Gußtisch ausgewalzt. Hierdurch entstehen nicht nur die merkwürdigste Form und Gestaltung der gefärbten Teile, sondern auch die schönsten Abstufungen durch alle Misch- und Übergangstöne. Aus solchen Tafeln schneidet sich der Künstler für seine Zwecke die ihm passenden Stücke heraus und setzt sie nach dem alten Verfahren mittels Bleieinfassung zusammen.

Über die Herstellung anderer Kunstgläser aller Art, wie Filigran, Millefiori, Mosaik, s. die Spezialwerke, insbesondere LOBMEYER, SCHORN, PAZAURECK.

Bei allen Arten der Verzierung mit gefärbten Gläsern ist darauf zu achten, daß ihr Ausdehnungskoeffizient mit dem des zu verwendenden farblosen Glases möglichst übereinstimmt, damit sie keine allzu großen Spannungen erhalten und springen.

Bei den Farbgläsern hat man nur Wert gelegt auf die auswählende Absorption der Strahlen im sichtbaren Spektrum; in neuerer Zeit hat sich aber die Notwendigkeit herausgestellt, auch Gläser zu haben, welche die Durchlässigkeit von Strahlen im unsichtbaren Spektrum beeinflussen, einesteils die der Wärmestrahlen, andernteils die der ultravioletten Strahlen.

So bezweckt das Jenaer Schirmglas, die von unseren Lichtquellen ausgehenden Wärmestrahlen, welche gewöhnliche Gläser sehr bedeutend durchlassen, möglichst abzuhalten, wofür, wie ZSIGMONDY gefunden hat, sich Eisenoxydulgläser am besten eignen. Bezüglich der Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen hat man 2 Zwecke verfolgt. Einmal, sie möglichst zu erhöhen, für Objektive zur Aufnahme lichtschwacher astronomischer Objekte und für die Arbeiten mit der von ARONS entdeckten, von HERÄUS ausgebauten Quecksilberlampe (Bd. **II**, 197); das andere Mal, die Durchlässigkeit zu erniedrigen, für photographische Lampen und Brillengläser.

Für erstere sind die Arbeiten von ZSCHIMMER (Phys. Ztschr. 8, 611 [1907]) von hohem Wert gewesen, welcher nachwies, daß die hohe Durchlässigkeit der reinen Borsäure und Kieselsäure sich durch Zufügen von Metalloxyden mit steigendem Gehalte vermindert; es wirkt dabei Na_2O stärker als K_2O, am stärksten PbO. Es gelang dann, sehr durchlässige Gläser — Jenaer Uviolgläser — herzustellen. Während die Durchlässigkeit der besten Krongläser in 10 *mm* dicker Schicht bei etwa der Wellenlänge 305 μμ aufhört, läßt Uviolglas noch 50% hindurch und in 1 *mm* dicker Schicht noch 50% bei 280 μμ (vgl. ABEGG, Handbuch der anorgan. Chem. **3**, 2, 385). Neuerdings spielen die ultraviolettdurchlässigen Fenstergläser eine große Rolle, nachdem man in Amerika festgestellt haben will, daß das Wachstum der Schüler günstig beeinflußt wurde. Es sind eine ganze Anzahl solcher Gläser auf den Markt gekommen. ROSE (Dissertation, Dresden 1929) hat eine Untersuchung dieser und eigener Schmelzen ausgeführt und festgestellt, daß der

Gesamteisengehalt und die Oxydationsstufe eine große Bedeutung haben. Eisenoxydulhaltige Gläser lassen wesentlich besser durch als eisenoxydhaltige. Ferner hat er bestätigt, daß die Durchlässigkeit im Sonnenlicht bis zu einer gewissen Grenze zurückgeht, was auf einer Reoxydation des *FeO* in Fe_2O_3 beruht. Hiermit wird der alten Auffassung der Färbung manganhaltiger Gläser wieder eine Stütze gegeben.

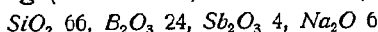
Nach der anderen Richtung hin sind die Brillengläser von SCHANZ und STOCKHAUSEN (*Elektrochem. Ztschr.* **29**, 777, 1185 [1908]), das schwach grünlich gefärbte, sog. Euphosglas, das von der ALTSTÄDTISCHEN OPTISCHEN INDUSTRIEANSTALT in Rathenow hergestellte Hallauer Glas, das in Jena fabrizierte Schwerflintglas sowie das von den SENDLINGER OPTISCHEN WERKEN eingeführte Sinuvalglas von Bedeutung geworden, da sie natürlich die eingangs erwähnten grauen Brillengläser ganz beträchtlich übertreffen.

Neuerdings hat WEIDERT (*Chem.-Ztg.* **1929**, 578) Angaben gemacht über die Verwendung der seltenen Erden in der Glasindustrie. Darnach wurden Didymgläser schon im Kriege für die optische Geheimtelegraphie benutzt. Gläser mit Cer verwendet man als Brillengläser zur Fernhaltung der ultravioletten Strahlen; Neodymglas ist besonders geeignet, durch seine Vorschaltung vor Quecksilberlampen monochromatisches Licht zu erzeugen. Neodymglas läßt Rot oder Grün schärfer erscheinen; man kann es also benutzen, um eine nicht völlige Farbenblindheit zu korrigieren. Neodym und Praseodym dienen auch zur Herstellung von Kunstgläsern. Bei derartigen Gläsern ist die Farbe von der Dicke des Glases abhängig, so daß verschiedene dicke Stellen ein wechselndes Farbenspiel zeigen. Praseodymgläser dienen auch zur Herstellung von künstlichen Schmucksteinen.

Gläser besonderer Zusammensetzung.

Die Herstellung von Gläsern für ganz bestimmte Zwecke durch Änderung der Zusammensetzung ist, wie eingangs erwähnt, das Verdienst von SCHOTT & GENOSSEN. Mit der Verschmelzung der bis dahin zur Glasbereitung für unmöglich gehaltenen Oxyde BaO, ZnO, Sb_2O_3, B_2O_3, P_2O_5 und von Fluorverbindungen haben sie Gläser geschaffen, welche die gewünschten Eigenschaften in hohem Grade besitzen. Die Einführung der Borsäure hat sich in mehrfacher Beziehung als günstig erwiesen, u. zw. außer zur Herabsetzung der Schmelzbarkeit der Gläser, wie früher schon angegeben, besonders durch die Herabminderung des Ausdehnungskoeffizienten und die Verkürzung des blauen Teiles des Spektrums. Der Ausdehnungskoeffizient gewöhnlicher Gläser beträgt $3\alpha = 0{,}00003$ bis $0{,}00004$, gegenüber reinem Quarz $3\alpha = 0{,}0000015$. Ein mit Borsäure erschmolzenes Zinkglas aus 59% ZnO und 41% B_2O_3 zeigte $3\alpha = 0{,}00001092$ und ein Zink-Bariumborosilicat $3\alpha = 0{,}00001375$.

Da der Quarz nun gerade wegen seiner geringen Ausdehnung eine Abschreckung vom glühenden Zustande auf Normaltemperatur durch Eintauchen in Wasser unbeschadet erträgt, müßten borsäurehaltige Gläser, deren Ausdehnung ebenfalls äußerst gering und beträchtlich unter der gewöhnlicher Gläser bleibt, eine vorher nicht gekannte Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel zeigen. Ein Bedürfnis nach Gläsern mit dieser Eigenschaft hatte sich mit der ständig wachsenden Verwendung von Auerlicht fühlbar gemacht. Unter der plötzlichen starken Erhitzung des sehr heißen Auerlichts beim Anzünden und mehr noch bei dem schnellen Temperaturabfall beim Auslöschen platzten die damals gebräuchlichen Zylinder. SCHOTT stellte ein ganz neues Glas zusammen von folgender Zusammensetzung (ZSCHIMMER, Glasindustrie, Jena 1900):

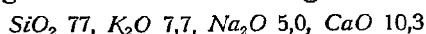


$$SiO_2\ 66,\ B_2O_3\ 24,\ Sb_2O_3\ 4,\ Na_2O\ 6$$

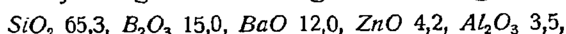
und erzielte damit ein höchst vollkommenes Zylinderglas für Gasglühlicht. Es kommt seit 1913 wohl in anderer Zusammensetzung als Supraxglas in den Handel. Durch Verarbeiten dieses zu einem besonderen Lochzylinder, welcher eine seitliche Luftzufuhr, d. h. senkrecht auf die Strumpfoberfläche, gestattete, konnte er noch eine bedeutend gesteigerte Leuchtkraft des Strumpfes hervorbringen.

Da die Borsäure auch in bezug auf Erleichterung der Schmelzarbeit geeignet war, Alkali, welches den Koeffizienten stark erhöht, zu vertreten, so erwies sie sich,

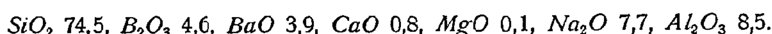
zumal bei gleichzeitiger Einführung von Baryt und Zinkoxyd, welche die Angreifbarkeit durch chemische Agenzien herabdrücken, auch äußerst vorteilhaft zur Herstellung von chemischem Geräteglas. Schon STAS hatte sich für seine Bestimmungen der Atomgewichte aus den alten Rohmaterialien ein eigenes Glas herstellen lassen von folgender Zusammensetzung:


SiO_2 77, K_2O 7,7, Na_2O 5,0, CaO 10,3

und hat damit seine weitgehenden Ansprüche an dessen Unangreifbarkeit befriedigen können. Es ist nicht ganz mit Recht verdrängt, so von SCHOTTS Geräteglas, einem zink-, tonerde- und barythaltigen Borosilicatglase von folgender Zusammensetzung:

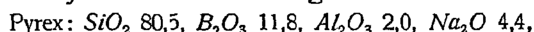

SiO_2 65,3, B_2O_3 15,0, BaO 12,0, ZnO 4,2, Al_2O_3 3,5,

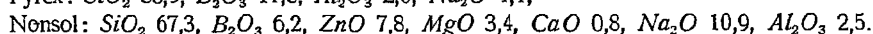
seit 1920:


SiO_2 74,5, B_2O_3 4,6, BaO 3,9, CaO 0,8, MgO 0,1, Na_2O 7,7, Al_2O_3 8,5.

Die technisch gute Verschmelzbarkeit in den normalen Öfen ist durch die Verwendung mehrerer Oxyde neben der Borsäure erreicht und die leichte Bearbeitung vor der Lampe, ohne Entglasung zu zeigen, durch die Anwesenheit von Tonerde gewährleistet. Die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien ist wegen des hohen Gehaltes an Aluminiumoxyd hoch.

Dem Beispiel SCHOTTS sind dann im Kriege Amerika und England gefolgt mit den Pyrex und Nonsol genannten Gläsern von folgender Zusammensetzung:


Pyrex: SiO_2 80,5, B_2O_3 11,8, Al_2O_3 2,0, Na_2O 4,4,


Nonsol: SiO_2 67,3, B_2O_3 6,2, ZnO 7,8, MgO 3,4, CaO 0,8, Na_2O 10,9, Al_2O_3 2,5.

Heute liefert wohl jede auf der Höhe stehende Glashütte, welche die Herstellung von chemischen Gebrauchsgläsern betreibt, ein gutes, allen Bedürfnissen der Technik und Wissenschaft entspechendes Geräteglas.

Aus diesen Gläsern sind dann, beginnend mit Pyrex, diejenigen für den Haushalt zum Kochen und Backen auf freiem Feuer entstanden, die als Durax, Resista u. a. auf den Markt kommen.

Der geringere Ausdehnungskoeffizient der Boratgläser spielt auch bei den Thermometergläsern eine hervorragende Rolle. Nach der Erkenntnis, daß dieser die wesentliche Ursache der Depression des Nullpunktes ist, wurde nach Gläsern mit möglichst geringem Koeffizienten gesucht. Von der allgemeinen Herstellung der oben genannten Zinkborat- und Zink-Bariumborosilicatgläser mußte aber aus technischen Gründen abgesehen werden. An ihrer Stelle verschmolz man die unter der Bezeichnung 16 III und 59 III jetzt im Handel befindlichen Gläser, welche allen Anforderungen genügen.

Ihre Zusammensetzung ist folgende:

	SiO_2	B_2O_3	CaO	ZnO	Al_2O_3	Na_2O	3α	Depression
59 III	72	12	–	–	5	11	0,0000177	0,04°
16 III	67,5	2	7	7	2,5	14	0,00002406	0,08°

Das erste ist äußerst strengflüssig und schwer zu bearbeiten; aber gerade diese Eigenschaft in Verbindung mit der großen Unangreifbarkeit macht es vorzüglich geeignet für die hochgehenden Thermometer, da es ohne Nachteil 500° aushält. Für Herstellung von Massenartikeln ist es zu teuer; man ist daher zu der zweiten Zusammensetzung übergegangen, die ohne Schwierigkeiten verschmolzen werden kann und eine spätere Bearbeitung leicht zuläßt. Glas 16 III hat zwar keine geringere Depression des Nullpunktes als reine Kali- bzw. Natrongläser, ist dafür aber weit beständiger und widerstandsfähiger als diese und daher das typische Glas für alle besseren Thermometer geworden.

Die Verwendung von 59 III zur Herstellung von Verbundglas ist aufgegeben. Dafür ist das Durobax und neuerdings das Felsenglas für Wasserstandsrohre getreten, wozu für Verbrennungsrohre das Supremaxglas und für medizinische Flüssigkeiten (Serum u. s. w.) das Fiolaxglas gekommen ist.

Die chemische Einwirkung hauptsächlich der feuchten Luft macht sich auch bei den Gläsern für Isolatoren bemerkbar. Alkalireiche Kalkgläser sind ungeeignet, u. zw. Kaligläser in höherem Maße als Natrongläser; dagegen sind Bleigläser, wenn man einen Teil des Kalis, soweit dies überhaupt geht, durch Natron ersetzt, in folgender Zusammensetzung: SiO_2 58,77, K_2O 9,25, Na_2O 3,77, PbO 28,18 gute Isolatoren. Das beste Material ist wohl das auch von SCHOTT hergestellte, ganz alkalifreie Baryt-Kalkborosilicat.

Eine noch größere Umgestaltung in der Zusammensetzung haben die optischen Gläser erfahren. Die Zusammensetzung der eingangs erwähnten Jenaer Gläser, die wirklich in der Praxis gebraucht werden, ist nicht veröffentlicht worden; es seien daher nur einige typische Schmelzen aus der großen Versuchsreihe verzeichnet.

	Kron			Flint		
	Silicat	Leichtes Phosphat	Mittleres Phosphat	Schwerstes Silicat	Leichtes Borosilicat	Borat
PbO	–	–	–	80	25	32
K_2O	16	12	–	–	3	–
Na_2O	4	–	–	–	1	–
CaO	8	–	–	–	–	–
BaO	–	–	28	–	–	–
Al_2O_3	–	10	8	–	7	12
MgO	–	4	–	–	–	–
Mn_2O_3	0,1	–	–	–	0,05	–
As_2O_5	0,4	0,5	1,5	–	0,2	–
B_2O_3	2,5	3	3	–	31	56
P_2O_5	–	70,5	59,5	–	–	–
SiO_2	69	–	–	20	32,75	–

Die Hauptbedingung der optischen Gläser ist ihre möglichst vollkommene Lichtdurchlässigkeit; es ist daher durch Verwendung reinster Rohmaterialien weitestgehende Farblosigkeit zu erstreben. Die Schmelze wird mit großer Sorgfalt ausgeführt, gute Durchmischung, besonders der Bleigläser, durch mechanische Rühreinrichtungen bewirkt und die Läuterung ausgiebig durchgeführt. Ist die Schmelze beendet, so wird der ganze Hafen aus dem Ofen genommen; beim Abkühlen zerspringt dann Glas und Topf. Aus den entstandenen Trümmern sucht man die guten Stücke heraus und gibt ihnen die regelmäßige Form, welche der Optiker zum Schleifen braucht, dadurch, daß man die Glasstücke in Schamotteformen legt und durch Erhitzen zum Senken bringt, bis die Form ausgefüllt ist; unmittelbar darauf gelangen die Formen in den Feinkühlofen, der auf eine bestimmte Temperatur gebracht ist. Durch langsame Herabminderung der Heizung erkalten diese ganz allmählich je nach Größe der Stücke innerhalb von Wochen und Monaten. Die Bewegung der Glasteilchen ist bei Erreichung der Temperatur von 350° zum Stillstand gekommen und die Auslösung von Spannungen vollendet.

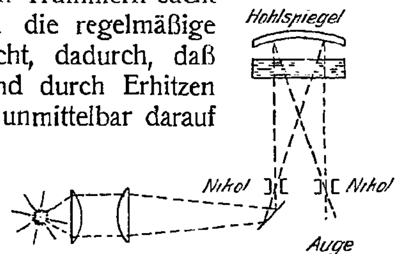


Abb. 371. Anordnung zur Untersuchung von Glas auf Spannung. Nach Glasindustrie, Jena.

Zur Herstellung ganz großer Linsen wird die Schmelze eines ganzen Hafens in einem Gusse in eine entsprechende Form geleert und dieses gegossene Rohprodukt bei tadelloser Beschaffenheit der Feinkühlung übergeben bzw. nach Trennung in 2 Hälften vorher nochmals dem Senkprozeß unterworfen. Die so erhaltenen Formstücke werden dann auf Schlieren und Spannungen untersucht.

Die Untersuchung geschieht nach ZSCHIMMER (Glasindustrie, Jena) gemäß obenstehendem Schema (Abb. 371).

Da ein vollkommen spannungsfreies Glasstück noch nicht hergestellt werden konnte, so begnügt sich die Optik mit einer schwachen, aber sehr regelmäßigen

Spannung. In einer Scheibe ist dies der Fall, wenn die Hauptspannungsachsen (s. Chemische und physikalische Grundlagen) radial und tangential gerichtet sind. Im polarisierten Lichte, zwischen gekreuzten NICOLschen Prismen, muß dann ein rechtwinkliges Spannungskreuz durch die Mitte der Scheibe gehen, bei der Drehung der Scheibe in sich selbst darf das Kreuz seine Gestalt nicht ändern. Ein Merkmal, ob die Spannung stark oder schwach ist, hat man darin, ob das Kreuz nur aus 2 scharf gezeichneten oder aus breiten, allmählich erlöschenden Balken besteht.

Mit demselben Apparate erkennt man auch sehr feine Schlieren. Statt des Nicols wird eine Blende eingesetzt, die gewissermaßen als Lichtpunkt wirkt, von dem aus ein Strahlenkegel auf den Spiegel fällt und, rückwärts reflektiert, mittels einer Linsenkombination ein gleichmäßig helles Bild der Blendenöffnung entwirft. Sobald der Strahlengang an einer Stelle gestört wird (durch das verschiedene Brechungsvermögen der Schlierenfäden), zeigt sich im Gesichtsfelde ein entsprechendes Bild der Schlieren. Auf diese Weise läßt sich exakt feststellen, welchen Grad von optischer Homogenität die fertigen Stücke haben, bevor sie der Optiker zum Schleifen der Linsen aus der Hütte erhält.

Statistik. Deutschlands Ein- und Ausfuhr nach der Gruppeneinteilung des Internationalen Warenverzeichnisses.

	Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Index
		Menge in *t*	Wert in Mill. RM	Menge in *t*	Wert in Mill. RM.	
Glas und Glaswaren	1913	15 395	17,1	231 017	145,68	100
	1924	5 906	11,11	131 467	145,29	160,2
	1926	22 366	16,68	169 676	187,92	144,3
	1928	44 882	32,53	151 338	211,45	164,1

Literatur: BENRATH, Die Glasfabrikation. 1875. — TSCHEUSCHNER, Handbuch der Glasfabrikation. 1885. — DRALLE, Die Glasfabrikation. 1911. — Desgleichen 2. Aufl. 1926 von KEPPELER. — GEHLHOFF und QUASEBART, Das Glas in Einzeldarstellungen. Bis jetzt erschienen die Geschichte der Glaserzeugung von SCHULZ. — SCHULZ, Das Glas. 1923. — SPRINGER, Glasmalerei und Ätzerei. 1923. — CREMER, Die Fabrikation der Silber- und Quecksilberspiegel. 1904. — HOVESTADT, Jenaer Glas. 1900. — 60 Jahre *Sprechsaal* **1927**. — Glasschmelz-Hafenöfen, Glasschmelz-Wannenöfen. Wärmetechnische Beratungsstelle der deutschen Glasindustrie. Frankfurt a. M. 1927. — J. B. MILLER, Die Glasätzerei. 5. Aufl. Wien 1928. — ZSCHIMMER, Die Glasindustrie in Jena. — ZSCHIMMER, Theorie der Glasschmelzkunst als physikalisch-chemische Technik. 2 Bde. 1923 und 1924. — KISA, Das Glas im Altertum. 1908. — PAZAURECK, Kranke Gläser. Mitteilungen des nordböhmischen Gewerbemuseums in Reichenberg. 1903. — HORN, Die Geschichte der Glasindustrie und ihre Arbeiter. 1903. — APPERT und HENRIVAUX, Verre et verrerie. 1894. — HENRIVAUX, La verrerie au 20 siècle. 1903. — PAZAURECK, Moderne Gläser 1901. *R. Dietz.*

Glaserkitt s. Kitte.

Glasur s. Bd. **IV**, 414, und Tonwaren.

Glättolin dient zum Glätten der Kragenränder und besteht nach *Seifensieder-Ztg.* **1911**, 347 aus Carnaubawachs und Talkum und geringen Mengen Paraffinöl. *Dohrn.*

Glaubersalz s. Natriumverbindungen.

Glaukosan (WÖLM A. G., Spangenberg) besteht aus o-Dioxyphenyläthanolmethylamin (Adrenalin) und Methylaminoacetobrenzcatechin; 0,3—0,4 cm^3 subconjunctival, in der Augenheilkunde gegen Glaukom. *Dohrn.*

Gleichgewicht. Nicht selten kommen chemische Umsetzungen zum Stillstande, bevor die Umsetzung vollendet ist. In solchen Fällen spricht man nach dem Vorbilde der Mechanik von einem chemischen Gleichgewicht. Das klassische Beispiel hierfür ist die Esterbildung. Zwei Vorgänge, die Vereinigung von Alkohol und Säure und andererseits der Zerfall des entstandenen Esters, laufen hier nebeneinander. Die Geschwindigkeiten beider Vorgänge sind nach dem Massenwirkungsgesetz dem

Produkt aus den Konzentrationen der wirkenden Stoffe proportional. Entsprechend dem Verbrauch von Alkohol und Säure verlangsamt sich die Esterbildung, während gleichzeitig mit wachsender Menge des Esters seine Zerfallsgeschwindigkeit größer wird, bis schließlich, sobald beide Geschwindigkeiten gleich geworden sind, in der Zeiteinheit ebensoviel Ester wieder zerfällt wie entsteht, d. h. Gleichgewicht zwischen den beiden entgegengesetzten Vorgängen vorhanden ist.

Die Lage des Gleichgewichts wird durch die Gleichgewichtskonstante K zahlenmäßig gekennzeichnet, welche z. B. für eine bimolekulare Reaktion $A + B \rightleftarrows D + E$ dargestellt wird durch den Bruch $K = \frac{C_D \cdot C_E}{C_A \cdot C_B}$; hierin bedeuten C_A u. s. w. die Konzentrationen der betreffenden Stoffe, gemessen in *Mol* auf das *l*.

Je nachdem am Gleichgewicht eines Systems eine oder mehrere Phasen beteiligt sind, unterscheidet man homogene oder heterogene Gleichgewichte. Die Esterbildung, welche sich in der flüssigen Phase vollzieht, ist ein Beispiel der ersten Art, ebenso das Gleichgewicht zwischen den Gasen Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff, $N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$ (Bd. I, 369). Beispiele der zweiten Art sind die Gleichgewichte zwischen einer gesättigten Salzlösung und dem festen Salz oder zwischen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und glühender Kohle.

Falls die Geschwindigkeit eines Vorgangs außerordentlich gering ist, so kann der augenblickliche Zustand des betreffenden Systems fälschlich als Gleichgewicht erscheinen. Z. B. zeigen Stickstoff und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur so geringe Neigung, sich miteinander zu verbinden, daß auch in Jahren keine merklichen Ammoniakmengen entstehen, trotzdem in Wahrheit bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht so gut wie vollständig auf Seite des Ammoniaks liegt. Man spricht in solchen Fällen wohl von einem „labilen Gleichgewicht". Auch beim Knallgas haben wir bei Zimmertemperatur in Abwesenheit von Katalysatoren solch scheinbares Gleichgewicht, wie in diesem Falle ohne weiteres einleuchtet. Oft aber sind solche falschen Gleichgewichte nicht so leicht zu erkennen. Das wahre Gleichgewicht ermittelt man, indem man es von beiden Seiten zu erreichen sucht, also z. B. beim Ammoniakgleichgewicht einmal ausgehend vom Ammoniak selbst und ein anderes Mal von einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch. Bei geeigneter Temperatur wird, indem man einen geeigneten Katalysator (z. B. fein verteiltes Platin) zu Hilfe nimmt, in nicht zu langer Zeit von beiden Seiten her dasselbe Gleichgewicht erhalten. Dadurch, daß man bei verschiedenen Temperaturen in der beschriebenen Weise den wirklichen Ruhestand des Systems ermittelt, findet man für jede Temperatur die zugehörige Gleichgewichtskonstante. Hierbei gilt die Gesetzmäßigkeit, daß die Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur an die Wärmetönung der betreffenden Umsetzung durch die Gleichung des zweiten Hauptsatzes gebunden ist.

Der Einfluß von Temperatur und Druck auf die Gleichgewichtslage läßt sich allgemein folgendermaßen ausdrücken: Temperaturerhöhung begünstigt bei umkehrbaren Vorgängen die Umwandlung, welche Wärme verbraucht; z. B. den Ammoniakzerfall. Druckerhöhung begünstigt den Vorgang, welcher das Volumen des Systems verringert, z. B. die Ammoniakbildung. Bei Vorgängen mit sehr kleiner Wärmetönung, z. B. bei der Esterbildung, hängt das Gleichgewicht sehr wenig von der Temperatur ab. Umsetzungen, bei denen das Volumen sich nicht ändert, z. B. das Gleichgewicht des Jodwasserstoffs, $J_2 + H_2 \rightleftarrows 2HJ$, haben eine vom äußeren Druck unabhängige Gleichgewichtslage. Weiteres s. unter Massenwirkungsgesetz.

Literatur: Die Lehrbücher der physikalischen Chemie von EGGERT, EUCKEN, JELLINEK, NERNST, TRAUTZ. *Arndt.*

Glimmer (Mica) sind Mineralien, u. zw. Verbindungen von kieselsaurer Tonerde mit kieselsauren Alkalien im Gemenge mit Magnesia, Eisenoxydul, Fluor, Lithium oder Kalk. Neben dem Lepidolith (Lithionglimmer), der 1,3–5,7% Li_2O enthält und eine gewisse Verwendung für die Herstellung von Lithiumsalzen, s. d., besitzt, hatten besonders Muskovit und Phlogopit technisches Interesse.

Muskovit (Katzenglimmer, Katzensilber) enthält 45% SiO_2, 25–35% Al_2O_3, 8–12% K_2O. Von der etwa 10 000 *t* betragenden Weltgewinnung stammten bis vor wenigen Jahren 75% des Blätterglimmers aus Indien. Neuerdings gewinnen die russischen Lagerstätten Bedeutung. Unbearbeiteter Glimmer in Stücken kommt selten in den Handel, sondern er wird meist in 3–4 *mm* dicke Platten geteilt (Kalkuttaer Bereitung) oder viereckig beschnitten und nach Farbe, Größe u. s. w. sortiert (Madraser Bereitung). Wichtig ist, daß jedes Glimmerplättchen sich zu einer Rolle von 2–3 *cm* Durchmesser drehen läßt. Die größten im Handel befindlichen Glimmerplatten haben 35–45 *cm* im Quadrat. Der Preis schwankt je nach Größe, Farbe u. s. w. zwischen 0,50–40 M. für 1 *kg*.

Die Verwendung beruht auf seiner Spaltbarkeit in dünne, durchsichtige Lamellen, seinem hohen *Schmelzp.* und seinem großen elektrischen Isolationsvermögen. Er dient zum Verschluß von Feuerungen, für Schutzbrillen und in geringem

Umfange für Lampenzylinder. Große Mengen werden in der elektrischen Industrie und für Radioapparate gebraucht. Gemahlener Glimmer wird bei Dachpappen angewendet, damit die Rollen nicht aneinander kleben, ferner als Weihnachtsbaumschnee, als Zusatz zu Schmiermitteln, in der Kautschukindustrie. Eisenglimmer wird Rostschutzfarben zugesetzt, feinpulverisierte Glimmerabfälle dienen zur Herstellung von Glimmerbronze, als Ersatz für Bronzefarben (Bd. **II**, 692); sie können auch leicht angefärbt werden, haben aber geringe Deckkraft. Man ist auch dazu übergegangen, durch Verkleben von Glimmerblättchen, Vortrocknen unter Vakuum und darauffolgendes heißes Pressen ein großflächiges Material herzustellen, das als elektrische Isolierplatten ausgedehnte Verwendung findet. Unter Benutzung von Schellack entsteht Mikanit. Infolge des niederen *Schmelzp.* des Schellacks ist Mikanit aber nur bis gegen 90° beständig. Neuerdings verwendet man aber Glyptal (s. Kunstharze) als Klebemittel und erzielt damit Isoliermaterialien, die bis über 200° beständig sind.

Literatur: Bureau of Mines Bulletin 2788 über Mica, *Chem.-Ztg.* 1928, 822. *Ullmann.*

Globol (*I. G.*) ist p-Dichlorbenzol und dient zur Bekämpfung von Ungeziefer. *Dohrn.*

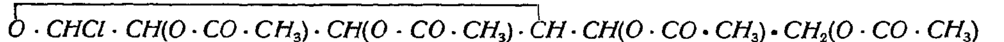
Glucose, Glykose, s. Stärkezucker.

Glucoside nennt man Verbindungen von Zuckerarten mit mannigfachen Abkömmlingen der aliphatischen, isocyclischen und heterocyclischen Reihe. Sie sind zum großen Teil synthetisch hergestellt und weit verbreitet in der Natur. Uns interessieren hier nur die natürlich vorkommenden Glucoside, weil sie mancherlei Verwendung finden oder zu technisch verwerteten Produkten Beziehungen haben. Sehr viele Glucoside sind nur unvollkommen erforscht. Glucoside können meist leicht in ihre Komponenten gespalten werden.

Als Spaltungsprodukt der Zuckerreihe ist gewöhnlich Glucose gefunden worden, viel seltener schon Rhamnose (z. B. aus Quercitrin, Baptisin, Rutin, Naringin, Xanthorhamnin, Frangulin, Datiscetin, Strophantin, Solanin), dann auch Galaktose, Ribose, Glykuronsäure, und in vereinzelten Fällen noch andere Zucker, wie Digitoxose, Digitalose, Cymarose u. s. w. Öfters beobachtet man mehrere Zuckerarten als Spaltprodukte, so beim Hesperidin Glucose und Rhamnose, beim Digitalinum verum (Bd. **III**, 686) Glucose und Digitalose. Das zweite Spaltungsprodukt gehört den verschiedensten Körperklassen an. Phenole, Aldehyde, Ketone, Säuren u. s. w. sind weit verbreitet. Einige bekanntere Spaltprodukte sind z. B. Hydrochinon, Phloroglucin, Saligenin, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Salicylsäuremethylester, Alizarin, Flavonderivate, Sentöle u. s. w. Auch hier findet man öfters mehrere Spaltprodukte, so vielfach Blausäure neben Benzaldehyd (Amygdalin und seine Stereoisomeren). Die Senfölglucoside geben neben dem Zucker und Senföl noch Kaliumbisulfat als Spaltprodukt; Populin gibt Saligenin und Benzoesäure u. s. w.

Die Spaltung der Glucoside kann durch rein chemische Mittel, wie Säuren oder Alkalien, oder durch Fermente erfolgen. Manche Glucoside, wie das Aloin, trotzen hydrolytischen Agenzien; Puringlucoside werden von Fermenten nicht angegriffen. Die große Mehrzahl aber wird mehr oder minder leicht zerlegt. Im allgemeinen wirken Säuren energischer als Alkalien. Verwendet werden meist verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure. Manchmal spaltet schon Erhitzen mit Wasser unter Druck. Die Fermente, welche die Glucoside zerlegen, werden als Glucosidasen bezeichnet. Sie wirken im allgemeinen streng spezifisch, d. h. jedes Ferment vermag nur Derivate eines ganz bestimmten Zuckers zu spalten. Dagegen ist eine Spezifität in bezug auf die Nichtzuckerkomponente nicht festgestellt worden. Meist wirken Fermente gelinder als die rein chemischen Agenzien und führen deshalb öfters nicht zum völligen Zerfall des Moleküls (vgl. Bd. **V**, 163).

Die Synthese der Glucoside bedient sich gleichfalls entweder rein chemischer Methoden oder der Fermente. Zur Synthese von Glucosederivaten bedient man sich der Acetochlorhydrose



$$O \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2(O \cdot CO \cdot CH_3)$$

(A. MICHAEL, *B.* **12**, 2260 [1879]; *Amer. chem. Soc.* **1**, 305 [1879], **5**, 171 [1883]; **6**, 336 [1884]) oder besser der entsprechenden, beständigeren Acetobromhydrose (E. FISCHER und E. F. ARMSTRONG, *B.* **34**, 2885 [1901]). Man erhält durch Kupplung mit den anderen Komponenten (z. B. Kaliumphenolat) zunächst ein Acetylderivat des Glucosids, aus dem man dann durch vorsichtige Verseifung mit Alkalien das Glucosid freimacht. Analog verfährt man, um Glucoside anderer Zuckerarten zu gewinnen. Synthetisch sind z. B. erhalten worden: Phlorin, Glucovanillin, Arbutin, Methylarbutin, Helicin, Salicin, Coniferin, Phloridzin, Sinigrin, Linamarin, Prunasin, Prulaurasin, Sambunigrin, Isoamygdalin, Vicianin, Syringin. Aus Acetobromgentiobiose erhielt man das Amygdalin (R. CAMPBELL und W. N. HAWORTH, *Journ. chem. Soc. London,* **125**, 1337 [1924]; C. ZEMPLÉN und A. KUNZ, *B.* **57**, 1357 [1924]; R. KUHN und H. SOBOTKA, *B.* **57**, 1767 [1924]), nachdem man schon vorher die Mandelsäurenitrilglucoside synthetisch gewonnen hatte (E. FISCHER und M. BERGMANN, *B.* **50**, 1047 [1917]).

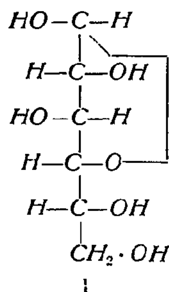
Die Synthese mit Hilfe von Fermenten ist von E. BOURQUELOT und Mitarbeitern vielfach ausgeführt worden (s. Zusammenstellungen bei E. BOURQUELOT und M. BRIDEL, *Ann. Chim.* [8] 28,

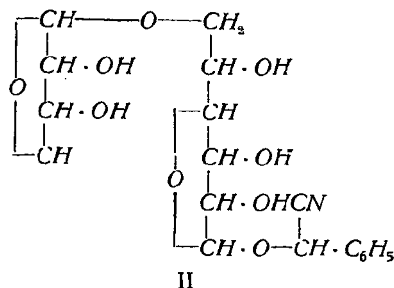
145 [1913]; BOURQUELOT, ebenda [4] 3, 287; 4, 310 [1915]; 7, 153 [1917]). β-Glucoside entstehen mit Hilfe von Emulsin, α-Glucoside mittels Hefeferments. Doch sind nur einfachere Glucoside auf diesem Wege erhalten worden.

Die Konstitution der Glucoside ist in vielen Fällen klargelegt worden. Glucoside sind — den einfachsten Fall angenommen — als cyclische Anhydroderivate von Halbacetalen der Monosacharide aufzufassen, Phenolglucosid z. B. als



Die Komponenten sind also ätherartig miteinander verknüpft. Deshalb geben Glucoside nicht die typischen Aldehydreaktionen der Zucker. Fest steht ferner, daß alle natürlich vorkommenden Glucoside der Glucose sich von deren β Modifikation (s. Formel I) ableiten. Öfters ist Glucose nur das Endprodukt der Spaltung, während man mit Hilfe gewisser Fermente ein Disaccharid als primäres Spaltprodukt isolieren kann. So ist das Amygdalin eine Verbindung aus Benzaldehydcyanhydrin und Gentiobiose. Durch die im Hefeextrakt enthaltene Amygdalase zerfällt es zunächst in Glucose und l-Mandelsäurenitrilglucosid (Prunasin), das man dann durch weitere Fermente völlig zerlegen kann. Daraus ergibt sich Konstitutionsformel II des Amygdalins. In ähnlicher Weise hat man durch Ab- und Aufbau (s. o.) die Konstitution anderer bekannterer Glucoside ermittelt. Auch wenn 2 verschiedene Zucker als Spaltprodukte eines Glucosids auftreten, wird man sie wohl meist als in Form eines Disaccharids vorliegend anzunehmen haben.





In der Pflanze wird das Glucosid meist von Fermenten begleitet, u. zw. in der Regel von solchen, die es speziell zu spalten imstande sind, so in den bitteren Mandeln das Amygdalin von „Emulsin“, im schwarzen Senf das Sinigrin vom Myrosin, in Betula lenta das Gaultherin von Betulase u. s. w.

Über die Rolle, die die Glucoside im Lebensprozeß der Pflanze spielen, ist man sich noch nicht völlig klar und einig. Phenole und ähnliche stabile Verbindungen sind als nicht mehr ausnutzbare, ja sogar lebensfeindliche Stoffwechselprodukte der Zelltätigkeit anzusehen. Sie werden durch die Bindung an Zucker in wasserlösliche Form gebracht, um dann durch den Säftestrom direkt oder durch osmotische Vorgänge in die peripheren Teile der Pflanze, in die Rinde u. s. w. geführt zu werden. In zweiter Linie können die Glucoside auch wieder einer Spaltung unterliegen. Die Nichtzuckerkomponente geht in Phlobaphene und ähnliche Substanzen, Farbstoffe u. s. w. über, während der Zucker noch als Nährstoff ausgenutzt werden kann. Diese Reaktion ist aber jedenfalls von untergeordneter Bedeutung, und es geht nicht an, die Glucoside einfach als Reservenährstoffe der Pflanze zu betrachten (A. GORIS, Bull. des Sciences Pharmacolog. 22, 99; *Chem. Ztrlbl.* 1916, I, 850; *Rev. gén. Sciences pures appl.* 32, 337 [1921]; M. BRIDEL, ebenda 37, 134 [1926]; J. VINTILESCO, Bulletinul de Chimie 17, 128 [1915]; *Chem. Ztrlbl.* 1916, I, 851).

Zahlreiche Farbstoffe der Pflanzen sind als Glucoside in ihnen enthalten oder vorgebildet, so Indigo, Krapp, Indischgelb, die Blütenfarbstoffe (s. Farbstoffe, natürliche, Bd. V, 114), desgleichen viele Riechstoffe, so Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Gaultheriaöl, Eugenol, Cumarin, Phenylessigsäurenitril, Senföle u. s. w.

Die Darstellung der Glucoside aus dem Pflanzenmaterial ist häufig schwierig, weil ihre Krystallisierbarkeit meist nicht groß ist und durch die vielen amorphen Begleitsubstanzen noch mehr herabgesetzt wird. Ferner entfalten die vorhandenen Fermente beim Arbeiten mit Wasser ihre Spalttätigkeit. Es ist dann erforderlich, erst alkoholische Auszüge herzustellen, in die die Fermente nicht hineingehen, oder die Pflanzenteile mit dem Wasser einige Zeit auf 70—80° zu erwärmen, was meist genügt, um die Fermente zu zerstören. Ein gutes Verfahren, die erhaltenen Extrakte zu reinigen, besteht in der Behandlung mit Bleiacetat, das färbende Verunreinigungen und Extraktivstoffe niederschlägt. Das nachfolgende Ausfällen des Bleis aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff pflegt weitere Anteile von Farbstoffen u. s. w. mit niederzureißen. Zur Reinigung der Glucoside eignen sich oft ihre Verbindungen mit Tannin.

Einteilung der Glucoside. Es gibt keine wissenschaftlich begründete Einteilung. Wichtige Gruppen sind:

1. Phenolglucoside. Verbindungen des Zuckers mit einem Phenol, so Arbutin = Glucosidohydrochinon, Phloridzin = Phloretinglucosid, Salicin = Glucosidosaligenin, Coniferin = Glucosidoconiferylalkohol, Helicin = Glucosidosalicylaldehyd, Gaultherin = Glucosidosalicylsäuremethylester u. v. a.

2. Mandelsäurenitrilglucoside. Derivate des Mandelsäurenitrils: Amygdalin und seine Stereoisomeren Prulaurasin und Sambunigrin.

3. Oxycumarin-, Oxyanthrachinon-, Oxyflavonglucoside, also Derivate kondensierter Ringsysteme, z. B. Ruberythrinsäure = Alizaringlucosid. Gelbe Pflanzenfarbstoffe als Glucoside von Flavonen s. R. WILLSTÄTTER und Mitarbeiter, *A.* **401**, 189 [1913]; **408**, 1 [1915]; **412**, 113 [1916].

4. Anthocyane. Glucoside der Phenylpyryliumgruppe, die blauen, roten und violetten Blütenfarbstoffe darstellend, z. B. Pelargonin = Pelargonidindiglucosid u. s. w.

5. Digitalisglucoside (Bd. **III**, 686). Derivate seltenerer Zuckerarten.

6. Senfölglucoside. Schwefelhaltige Glucoside, die bei der Spaltung Senföle geben, so Sinigin, das Allylsenföl abspaltet, Sinabin, das p-Oxybenzylsenföl liefert. Man kann die Spaltung unter Umständen so leiten, daß der Schwefel am Zucker bleibt, also Thioglucose resultiert.

7. Puringlucoside. Zum Beispiel ist Guanosin (Vernin) Guanin-d-ribosid. Die Puringlucoside stellen Spaltprodukte der Nucleinsäuren dar. Das Guanosin entsteht z. B. durch neutrale Hydrolyse von Guaninsäuren oder Hefenucleinsäure.

8. Nucleinsäuren. Sie kommen teils als solche, teils mit Eiweiß verbunden als „Nucleoproteide“ vor und enthalten Pentosen in glucosidartiger Bindung mit heterocyclischen Basen der Purin- und Pyrimidingruppe sowie mit Phosphorsäure gebunden (Inosinsäure, Guaninsäure, Hefenucleinsäure).

9. Saponine, durch Schaumbildung ausgezeichnet. Die Komponenten komplizierter Natur, meist noch nicht näher erforscht.

10. Gerbstoffe, Zuckerarten, in denen alle Hydroxyde durch Phenolcarbonsäuren verestert sind. Zu ihnen gehört das Tannin und die ihm ähnelnde synthetisch erhaltene Pentagalloyldiglucose (E. FISCHER und M. BERGMANN, *B.* **51**, 1760, 1804 [1918]).

Verwendung der Glucoside. Nur das Tannin wird in großem Maßstabe gewonnen, um mannigfachster Verwendung zugeführt zu werden (s. Tannin). Zu den wertvollsten therapeutisch gebrauchten Glucosiden gehören die der Digitalisgruppe (Bd. **III**, 686) und ähnliche, die Herztätigkeit beeinflussende Glucoside., wie Strophanthin und Adonidin. Als Purgative gebraucht man Glucoside der Rhabarber-, Frangula-, Sagradarinde (Cascarin, Aloin). Amygdalin dient zur Herstellung von Bittermandelölwasser, Salicin — selten — als Fiebermittel, Solanin als Analgeticum, Arbutin als Diureticum, Evonymin als Cholagogum und Catharticum. Vereinzelt werden noch gebraucht oder empfohlen: Äsculin, Bryonin, Colocynthin, Condurangin, Coriamyrtin, Globularin, Gratiolin, Hederaglucosid, Ononin, Peristaltin u. a. m.

Literatur: ANONYMUS, Tabellarische Übersicht über die Entdeckung von Glucosiden einschließlich Saponinen näher erforschter chemischer Struktur in Pflanzen. Schweiz. Ap.-Ztg. **59**, 513, 534 [1921]. — E. F. ARMSTRONG, The carbohydrates and the glucosides. London 1924. — G. COHN, Die therapeutisch wertvollen Glucoside. *Pharmaz. Zentralhalle* **1913**, 495, 543, 572, 596. — E. FISCHER, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. Berlin 1909 und 1922. — E. MERCKs Jahresbericht, Glucoside, **35**, 4 [1921]. — H. PRINGSHEIM, Zuckerchemie. Leipzig 1925. — J. J. L. VAN RIJN, Die Glucoside. Berlin 1900. *G. Cohn.*

Glühlampen sind Lampen, bei denen die Temperaturstrahlung fester Körper zur Lichterzeugung benutzt und die Erhitzung durch Zufuhr elektrischer Energie vorgenommen wird. Da das Verhältnis der vom Leuchtkörper im sichtbaren Spektralgebiet ausgestrahlten Energie zur Gesamtenergie bei allen Temperaturstrahlern mit der Temperatur stark anwächst, die Wirtschaftlichkeit der Lichtquelle also umso besser wird, je höher die Temperatur ist, so ist die Richtung der Entwicklung der elektrischen Glühlampen durch den Übergang zu Materialien, die als Leuchtkörper auf höhere Temperaturen gebracht werden können, gekennzeichnet.

Geschichtlicher Rückblick. In den Jahren 1840—1860 wurden von GROVE, DE MOLLEYN und PETRIE die ersten primitiven Versuche mit in Luft erhitzbaren Drähten aus Platin oder Iridium und galvanischen Elementen als Stromquel'en gemacht. Die erste brauchbare Glühlampe wurde von GÖBEL mit Kohlefäden (verkohlte Bambusfasern), die in einer entlüfteten Glocke glühten, 1854 hergestellt. Da damals die elektrischen Stromquellen noch nicht genügend durchgebildet waren, blieb es bei einigen Versuchslampen. Die technische Entwicklung der Kohlefadenlampe setzte erst 1879, als die Vorbedingungen für die Elektrizitätslieferung vorhanden waren, mit den Versuchen von EDISON ein. An der weiteren Entwicklung der Kohlefadenlampe waren SAWYER, MAN, MAXIM und SWAN beteiligt. Bis Ende des 19. Jahrhunderts waren die Kohlefadenlampen die einzigen kleineren elektrischen Lichtquellen. Die weitere Entwicklung der Kohlefadenlampe führte zur Herstellung von Lampen mit metallisierten Fäden (I. W. HOWELL, 1905). Ist beim gewöhnlichen Kohlefaden der Tem-

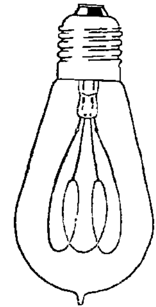
peraturkoeffizient negativ, so ist er bei diesen zum Teil in Graphit umgewandelten Fäden schwach positiv. Der Widerstand ist gegenüber gewöhnlichen Kohlefäden sehr gering. Für Lampen gleicher Spannung werden längere und dünnere Fäden gebraucht. Die Halterung des Leuchtkörpers ist demgemäß weniger einfach als bei der Kohlefadenlampe.

1897 schuf NERNST einen neuen Glühkörper, der aus hochschmelzenden Oxyden, Zirkonoxyd mit 15% Yttriumoxyd, besteht. Diese Oxyde sind nur bei höheren Temperaturen, von etwa 1000° an, leitend. Sie müssen also in der Lampe bis auf diese Temperatur vorgewärmt werden.

Zu etwa der gleichen Zeit wurden die ersten Metallfadenlampen von AUER VON WELSBACH mit Leuchtkörpern aus Osmiummetall hergestellt.

Bald nach der Osmiumlampe erschien eine weitere Metallfadenlampe mit Tantal als Leuchtkörper (BOLTON und FEUERLEIN). Dieses war die erste Lampe, die einen gezogenen Metalldraht als Leuchtkörper hatte. Die Aufhängung des Leuchtkörpers wurde bei Tantallampen durch ein neues Prinzip gelöst. Es wurde ein Traggestell mit dem Lampenfuß verbunden und darauf das Leuchtsystem bereits vor dem Einbringen in die Glocke befestigt.

Bald nach der Tantallampe wurden Lampen mit Glühkörpern aus Wolfram hergestellt. Der Glühkörper der ersten Wolframlampen bestand aus gespritzten Fäden (JUST und HANAMANN 1906). Die ersten gezogenen Wolframdrähte wurden aus einer Legierung von Wolfram und Nickel hergestellt. Das Nickel wurde aus dem Draht vor Einbringen in die Glühlampe herausgedampft (SIEMENS & HALSKE 1908). Bald darauf wurde in Amerika ein Verfahren gefunden (GENERAL ELECTRIC CO.), das es ermöglichte, Wolfram in unlegiertem Zustande zu ziehen. Um die Ökonomie der Wolframglühlampe zu steigern, wurde zuerst bei der Vakuumlampe versucht, durch Einbringen chemischer Substanzen die Restgase zu beseitigen und dadurch die Verdampfung möglichst gering zu machen (Hochintensivlampen, SKAUPY 1909). Der größte Fortschritt wurde dann durch Einbringung eines indifferenten Gases mit Drucken bis zu 1 *Atm.* unter gleichzeitiger Änderung der Leuchtkörperform (LANGMUIR 1913) erreicht. Es entstand neben der Vakuumglühlampe die gasgefüllte Glühlampe.


Abb. 372. Kohlefadenglühlampe.

A. Aufbau und Betriebsdaten der einzelnen Lampen.

a) Kohlefadenlampe. Der Glühfaden der Kohlefadenlampe wird durch Verkohlung von Dinitrocellulose, Acetylcellulose oder Viscose hergestellt (Näheres darüber s. S. 789). An den Lampenfuß wird er mittels einer Paste aus Graphitpulver und organischen Bindemitteln festgekittet. Abb. 372 zeigt die Lampen, wie sie noch jetzt für Sonderzwecke Verwendung finden. Kohlefadenlampen wurden früher für Kerzenstärken bis zu 100 HK_h, jetzt noch bis 50 HK_h hergestellt. Über die Lichtausbeute sowie über die Fadendimensionen sind in Tabelle 1 Angaben enthalten. Für Heizzwecke sind Lampen bis zu etwa 250 *W* Leistungsaufnahme, die bei dunkler Rotglut brennen, in Benutzung.

Tabelle 1.

Material	Spannung	Leistungsaufnahme	Lichtstrom	Lichtausbeute	Betriebstemperatur in ° Celsius	Leuchtdichte	Dimensionen des Fadens: Durchmesser	Dimensionen des Fadens: Länge	Fadengewicht
	V	*W*	*Lm*	*Lm/W*		*HK/cm*²	*mm*	*mm*	*g*
Kohle, unpräpariert	220	etwa 55	160	2,93	1850	–	0,090	260	0,0025
Kohle, präpariert	110	50	160	3,22	1850	75	0,117	206	0,0033
Metallisierte Kohle	110	35	160	4,6	1930	–	0,07	206	0,0013
NERNST-Masse	110	27	160	5,85	2130	335	0,4	12	0,0083
Osmium	37	37	250	6,7	2000	–	0,087	280	0,037
Tantal	110	25	160	6,28	1970	86	0,0345	554	0,00856
Wolfram, luftleer	110	16	160	10,0	2145	195	0,0205	406	0,00265
„ „	110	25	260	10,5	2165	215	0,0287	464	0,00595
„ gasgefüllt	110	500	10100	20,2	2660	1384	0,200	919	0,5715
„ „ (Projektion)	30	900	24070	26,7	2910	2540	0,624	301	1,823

b) NERNST-Lampe. Der Glühkörper der NERNST-Lampe (Abb. 373) hat eine Länge von 10—20 *mm* und eine Dicke von 0,4—0,6 *mm*. Für größere Stromstärken werden Röhrchen benutzt. Als Zuleitung wird an der einen Seite ein Platindraht und auf der anderen Seite ein federndes Platinbändchen oder Platinseil angebracht, damit bei Erwärmung eine Ausdehnung des Glühkörpers ohne mechanischen Widerstand erfolgen kann. Die Zuführung wird mittels einer Paste aus hochgeglühter NERNST-Masse mit Zirkonchloridzusatz an den Stiftenden befestigt.

Damit eine Zersetzung des Stiftes nicht stattfindet, wird er in Luft (Lampenglocke hat Löcher) gebrannt. Da der Widerstand des NERNST-Stiftes mit steigender Temperatur kleiner wird, so würde der Leuchtkörper bei Spannungsschwankungen der Stromquellen zerstört werden. Um dies zu verhindern, wird ein Vorschaltwiderstand, der die Stromstärke konstant hält, eingebaut; es ist ein Eisendraht, der sich in einer Wasserstoffatmosphäre von geringem Druck befindet, und dessen Dimensionen so bemessen sind, daß er im Betriebszustande der Lampen rot glüht. Dieser Vorschaltwiderstand ist im Sockel der Lampe angebracht. Damit der Stift leitend wird, wird er auf etwa 1000° durch einen Anheizwiderstand aus Platindraht, der auf ein Porzellanstäbchen gewickelt ist, vorgeheizt. Dieser Anheizwiderstand wird nach

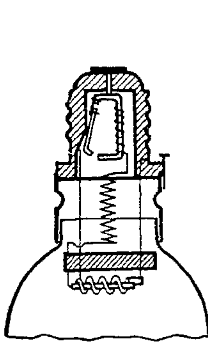


Abb. 373. NERNST-Lampe.

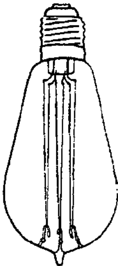


Abb. 374. Osmiumlampe.

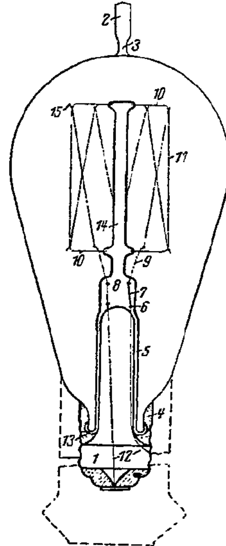


Abb. 375. Langfädige Wolfram-Drahtlampe.

1 Sockel; *2* Pumpstengel; *3* Abschmelzstelle; *4* Sockelkitt; *5* Fuß; *6* Schweißstelle; *7* Dichtungsdraht; *8* Quetschung; *9* Elektroden; *10* Halter; *11* Leuchtdraht; *12* Stromzuführung; *13* Einschmelzstelle; *14* Stab; *15* Häkchen.

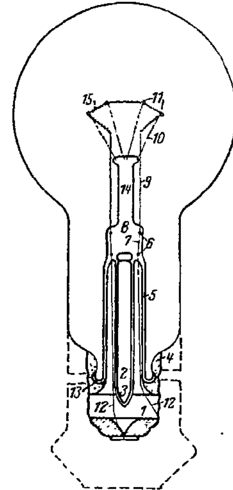


Abb. 376. Wendellampe.

1 Sockel; *2* Pumpstengel; *3* Abschmelzstelle; *4* Sockelkitt; *5* Fuß; *6* Schweißstelle; *7* Dichtungsdraht; *8* Quetschung; *9* Elektroden; *10* Halter; *11* Ösen; *12* Stromzuführung; *13* Einschmelzstelle; *14* Stab; *15* Wendeldraht.

Einsetzen der Stromleitung im Stift automatisch durch einen im Sockel untergebrachten Ausschalter ausgeschaltet. Gleichzeitig wird der Vorschaltwiderstand eingeschaltet. Die Betriebsdaten sind in der Tabelle 1 angegeben.

c) Osmiumlampe. Der Osmiumfaden wurde durch Spritzen des mit einem Bindemittel vermengten reinen Osmium-Metallpulvers hergestellt. Die einzelnen haarnadelförmigen Stücke des Osmiumfadens wurden mittels Thoroxydhäkchen, die an kleine Glasstäbchen im Innern der Lampenglocke angesetzt waren, gehaltert. Abb. 374 zeigt die Lampe. Die Osmiumlampe wurde für Lichtstärken von 16—32 HK_h und für Spannungen von höchstens 75 V hergestellt. Die Herstellung von Lampen für höhere Spannungen scheiterte an der Zerbrechlichkeit des dünnen Fadens. Bei Gleichstrom höherer Spannungen wurde Serienschaltung angewandt; für Wechselstrom benutzte man Spannungswandler.

d) Tantallampe. Das Ausgangsmaterial für den gezogenen Tantaldraht bildeten im Vakuumlichtbogen erschmolzene Metalltropfen von etwa 50—100 g

Gewicht (*D. R. P.* 155 548). Der Draht wurde daraus durch Walzen und Ziehen hergestellt. Der Aufbau der Tantallampe ist später für die geradfädige Wolframlampe übernommen worden. Die Leuchtkörperdimensionen und Betriebsdaten gibt Tabelle 1.

e) Aufbau der geradfädigen Wolframdrahtlampe. Abb. 375 zeigt die langfädige Wolframdrahtlampe. Sie wird jetzt nur noch in verhältnismäßig geringer Anzahl hergestellt; meistens wird auch für Vakuumlampen ein schraubenförmiger oder, wie der dafür übliche Ausdruck lautet, gewendelter Leuchtkörper benutzt.

f) Aufbau der Wolframlampe mit wendelförmigem Leuchtkörper. Die wendelförmige Anordnung des Leuchtkörpers (Abb. 376) wurde zuerst für Lampen mit Gasfüllung verwendet. Die physikalischen Gründe, die bei dieser Lampenart zu einer solchen Anordnung führten, sind später auseinandergesetzt; ebenso wird über die einzelnen Typen später berichtet.

Die glühlampentechnischen Daten für die angeführten Lampen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; die Materialeigenschaften der Leuchtkörper gibt Tabelle 2.

B. Herstellung der Glühfäden und Drähte.

Die dünnen Leuchtkörper werden durch Spritzen des mit passenden Bindemitteln vermengten pulverförmigen Materials oder durch mechanische Formgebung (Walzen, Hämmern, Ziehen) von hochgesinterten, aus den Metallpulvern hergestellten Preßkörpern oder von Schmelzkörpern hergestellt.

a) Spritzverfahren. Bei der Herstellung durch Spritzen werden chemische Verbindungen des Materials (z. B. bei Kohlefäden) oder Mischungen des pulverförmigen Materials mit Bindemitteln (z. B. bei der NERNST-Masse, bei Osmium, früher und zum Teil für spezielle Zwecke auch noch jetzt bei Wolfram) verwendet. Die Zersetzung der Verbindung bzw. die Beseitigung der Nebenbestandteile wird dann vor dem Einbringen des Leuchtkörpers in die Lampe durch thermische Behandlung bewirkt; bei Zusätzen kommt ev. ein chemisches Herausätzen in Betracht.

1. Glühfäden aus formbaren Verbindungen. Beispiel Kohlefäden. Das Ausgangsmaterial für Kohlefäden ist Dinitro-

Tabelle 2.

Material	Spezifisches Gewicht	Spezifischer Widerstand in Mikro-Ohm: bei 27°	Spezifischer Widerstand in Mikro-Ohm: bei Betriebstemperatur	Betriebstemperatur Grad Celsius	Linearer Temperaturkoeffizient der Wärmeausdehnung bei 27°	Spezifische Wärme *cal./g.* Grad: bei 27°	Spezifische Wärme *cal./g.* Grad: bei Betriebstemperatur	Schmelzpunkt Grad Celsius	Mittleres Absorptionsvermögen im sichtbaren Gebiet bei 27°	Wärmeleitfähigkeit *cal./Grad · cm · sek.*: bei 27°	Wärmeleitfähigkeit *cal./Grad · cm · sek.*: bei Betriebstemperatur
Kohle, unpräpariert	1,5	3300	2100	1850	—	—	—	3490	—	—	etwa 0,02
Kohle, präpariert	1,5	2400	1300	1850	—	—	—	3490	0,76	0,300	—
Metallisierte Kohle	1,6	425	590	1330	$7{,}86 \cdot 10^{-6}$	0,096 – 0,16	—	3490	—	—	—
NERNST-Masse	5,5	∞	440000	2130	—	—	—	etwa 2580	0,10	—	—
Osmium	22,5	10	80	2000	$6{,}57 \cdot 10^{-6}$	etwa 0,031	—	2710	—	—	—
Tantal	16,5	12	87,2	1970	$6{,}55 \cdot 10^{-6}$	0,0360	> 0,0435	3030	0,52	0,130	0,20
Wolfram, luftleer	19,8	5,6	74,3	2145	$4{,}44 \cdot 10^{-6}$	0,0338	0,0453	3390	0,48	etwa 0,48	0,29
„ „	19,8	5,6	75,1	2160	$4{,}44 \cdot 10^{-6}$	0,0338	0,0455	3390	0,48	etwa 0,48	0,29
„ gasgefüllt	19,8	5,6	93,6	2660	$4{,}44 \cdot 10^{-6}$	0,0338	—	3390	—	—	—
„ „ (Projektion)	**19,8**	**5,6**	**102,7**	**2910**	$4{,}44 \cdot 10^{-6}$	**0,0338**	—	**3390**	—	—	—

cellulose, Acetylcellulose oder Viscose. Aus den Materialien werden lange Fäden hergestellt, entweder mittels künstlichen Druckes oder mit Apparaten, in denen der Substanzbehälter hoch über der Spritzdüse sitzt, die also das Eigengewicht der Spritzmasse ausnutzen. Ein solcher Apparat ist in Abb. 377 dargestellt. Die Masse wird aus dem Behälter *A*, der auf dem Gestell *B* ruht, durch das Fallrohr *C* und die Düse *D* in einen mit Wasser gefüllten Auffangbehälter *E* gedrückt. In diesem befindet sich ein durchlöchertes Porzellansiebgefäß, auf dem sich der Faden ringförmig aufschichtet. Nachdem die gewünschte Länge erreicht ist, wird der Faden mit dem Siebgefäß herausgenommen, abgespült und im Falle der Verwendung von Dinitrocellulose als Ausgangsmaterial zur Denitrierung in 20%igem Schwefelammonium einige Stunden lang stehen gelassen; er wird dann gewaschen, aufgewickelt und getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Fäden abgehaspelt und in die für die Glühkörper erforderlichen Längen geschnitten. Die Fäden werden dann ihrer Dicke entsprechend sortiert und nun unter Luftabschluß langsam bis 300° erhitzt. Hierbei tritt bereits Schwindung und weitgehende Verkohlung ein. Hierauf werden sie über einen etwa 125° warmen Dorn in die gewünschte Form gebogen und in zweiteilige Kohleformen gelegt. Diese Formen werden unter Zwischenschichtung von möglichst aschefreiem Holzkohlepulver in Graphittiegel verpackt, die sorgfältig verschlossen werden. In Gebläse- oder Koksöfen wird eine Anzahl solcher Tiegel auf etwa 1700° gebracht. Dadurch verkohlt das Material vollständig. Es entstehen sehr glänzend aussehende Fäden, die etwa noch 20% des Durchmessers des gespritzten Fadens haben. Die Fäden werden dann durch Glühen in einer Ligroinatmosphäre bei einem Druck von 20—40 *mm* mit einer etwa 0,01 *mm* dicken Schicht graphitischer Kohle versehen. Dadurch werden kleine Ungleichmäßigkeiten im Durchmesser ausgeglichen, und die Oberfläche erhält eine möglichst dichte Beschaffenheit. Zum Ankitten der Fäden an die Elektroden wird aus Graphitpulver und organischen Bindemitteln ein Kitt hergestellt. Will man noch widerstandsfähigere Kohle herstellen, so werden die präparierten Fäden in elektrischen Widerstandsöfen nochmals über 3000° erhitzt (*D. R. P.* 194058).

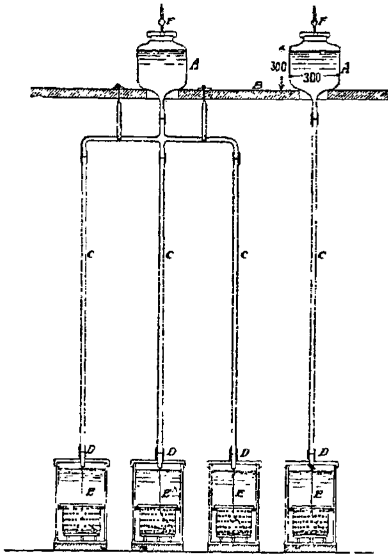
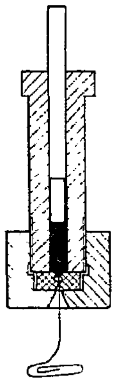


Abb. 377. Spritzapparate für Kohlefäden.

2. Glühfäden aus pulverförmigem Material. Die äußerst feinen Metall- oder Oxydpulver, die als Ausgangsmaterial dienen, werden meist mit organischen, aber auch mit metallischen Bindemitteln vermengt. Man stellt durch Kalandern eine bildsame Masse her, die aus einer Diamantdüse herausgespritzt werden kann. Ein Preßzylinder mit Spritzdüse ist in Abb. 378 wiedergegeben.


Abb. 378. Preßzylinder mit Spritzdüse.

Bei der späteren Beseitigung des Bindemittels ändern sich die Dimensionen der Spritzfäden. Häufig ist die Verteilung des Pulvers an verschiedenen Stellen ungleichmäßig, so daß die fertigen Fäden einen ungleichmäßigen Querschnitt haben. Zur Beseitigung der Ungleichmäßigkeit kann man den Leuchtkörper in einer leicht zersetzlichen, dampfförmigen Verbindung des Leuchtkörpermaterials glühen. Je nach den Versuchsbedingungen wird dann an den dünnen, heller glühenden Stellen der Faden aufgebaut oder die dickeren, dunkel glühenden Stellen des Fadens werden abgebaut.

Nach dem PINTSCHschen Verfahren der fortlaufenden Wolframeinkrystallherstellung werden noch jetzt Wolframfäden durch Spritzen hergestellt (ORBIG und SCHALLER, *D. R. P.* 291 994). Das Ausgangsmaterial ist sehr feines Wolframpulver, das mit organischen Bindemitteln gut durchmischt wird. Nach dem Spritzen werden die getrockneten Fäden durch eine Glühzone hoher Temperatur (Wolframspiralofen) in reduzierender Atmosphäre hindurchgezogen; dabei wird die Vorschubgeschwindigkeit so gewählt, daß sie unterhalb der Krystallwachstumsgeschwindigkeit bleibt. Die Wachstumsbedingungen für den zuerst auswachsenden Keim sind dann so günstig, daß nur ganz wenige Keime im übrigen Faden gleich günstige haben. Der fertige Faden besteht deshalb aus einem oder doch sehr wenigen Krystallen.

b) Methoden der Metallbehandlung, insbesondere des Wolframs, zwecks Anwendung des Ziehverfahrens. 1. Herstellung aus duktilen Metallmischungen. Der hohe *Schmelzp.* des Wolframs, verbunden mit dem Mangel an noch höher schmelzenden Materialien, erschwert die Herstellung von Wolframstücken großer Reinheit nach dem üblichen Schmelz- und Gießverfahren. Außerdem ist Wolframmetall bei Zimmer- oder nur wenig erhöhter Temperatur sehr spröde, so daß für die Herstellung der feinen Drähte besondere Verfahren angewandt werden müssen. Ein Teil der Wolframglühlampen hatte anfangs Drähte, die aus einer Mischung von Wolfram mit 6–8% Nickel auf folgende Weise hergestellt waren (SIEMENS & HALSKE 1908): Die Pulver wurden gemischt, zu Stäben gepreßt und in einer Wasserstoffatmosphäre bis in die Nähe des Nickelschmelzpunktes erhitzt, dann mechanisch durch Walzen und Ziehen zu dünnen Drähten verarbeitet. Die Drähte wurden auf die Haltergestelle gewickelt und in einem Vakuumgefäß auf Weißglut gebracht. Dabei verdampfte das Nickel. Der Niederschlag, der sich auf dem Gestell absetzte, wurde durch Abbeizen mit Säure entfernt. Der entstehende reine Wolframdraht war nur in geringem Maße porös, da er beim Austreiben des Nickels zusammensinterte.

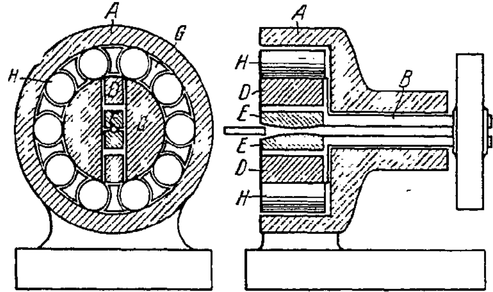


Abb. 379. Hämmermaschine für Wolframstäbe. *A* Gehäuse; *B* Achse zum Hämmerkopf; *C* Hämmerkopf; *D* Schlagbacken; *E* Hämmerbacken; *G* Rollenkäfig; *H* Rollen.

2. Sinterungsverfahren. Jetzt wird ausschließlich ein Sinterungsverfahren, das von der GENERAL ELECTRIC Co., Amerika, zuerst ausprobiert wurde und mehr der keramischen Methode ähnelt, zur Herstellung von Wolframmetallstücken verwandt (*D. R. P.* 269 498). Das Ausgangsprodukt ist das dunkel aussehende, durch Reduktion der Wolframsäure entstehende feine Pulver (Korngröße durchschnittlich 2–5 µ). In stählernen Preßformen werden daraus Stäbe gepreßt und bei 1000 bis 1200° in elektrischen Öfen in reduzierender oder indifferenter Atmosphäre vorgesintert. Die entstehenden Wolframstücke sehen hellgrau aus, sind spröde und porös und haben noch keinen metallischen Klang. Sie werden in einem sog. Formierzylinder durch JOULEsche Wärme bei Temperaturen über 2000° nachgesintert. Die Einspannung der Stäbe in den Formierzylinder erfolgt so, daß die eine Klemmbacke beweglich angeordnet ist und bei Schrumpfung des Stabes nachgibt. Die fertigen Stäbe sind vollständig dicht. Ihr Volumen ist etwa 60% des Volumens des Ausgangsstückes. Im allgemeinen ist das so hergestellte Metall kleinkrystallin. Auf 1 mm^2 Fläche kommen etwa 2500–5000 Krystalle.

Bei Verarbeitung des hochgesinterten Wolframmetalles, wie überhaupt jedes rekrystallisierten Wolframmetalles, führen bei Zimmertemperatur schon geringe Verformungen zum Spalten oder Bruch. Es war daher ein großer Erfolg, als es gelang, durch Bearbeitung bei erhöhter Temperatur das Krystallgefüge des Wolframs so

zu ändern, daß die spätere Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen möglich ist. Der Arbeitsgang, der zur Herstellung des Drahtes aus den Sinterstücken meist benutzt wird, ist folgender: Die Stäbe werden in einer Maschine (Abb. 379) mit schnell rotierenden Hämmerbacken (Gesenkhämmer), ähnlich den in der Nähmaschinenfabrikation verwendeten Anspitzmaschinen, bei Temperaturen über 1130⁰ herabgehämmert, bis der Durchmesser auf etwa 1 *mm* gesunken ist, und dann bei etwas niedrigerer Temperatur im Grobzug und später Feinzug weitergezogen. Die Ziehdüsen müssen aus äußerst hartem und zähem Material, das bei hohen Temperaturen seine Härte nicht verliert, bestehen. Es wird z. B. Wolframcarbid oder Diamant verwandt. Eine Diamantziehdüse zeigt Abb. 380.

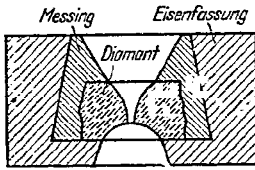


Abb. 380. Diamantziehdüse.

C. Bestandteile der Wolframglühlampe und zu fordernde Eigenschaften.

a) Bestandteile. Bei der eigentlichen Glühlampenfabrikation geht man nicht vom Rohstoff selbst aus; es werden vielmehr Halbfabrikate, die in Sonderwerken hergestellt werden, angeliefert, u. zw. die Glasteile und die einzelnen Metallteile. Mit der Lampenherstellung in einem Betriebe ist jedoch die Herstellung des Wolfram- und Molybdändrahtes (der für die Halter, Abb. 375 und 376, Verwendung findet) vereinigt, weil diese Drähte fast nur als Leuchtkörper und Halter Verwendung finden. Aus der Glashütte werden die fertigen Glühlampenkolben, Röhren und Stäbe für den Innenaufbau geliefert. Nickeldraht, Kupferdraht, der Einschmelzdraht und die Lampensockel entstammen Metallwerkstätten, die meist nicht organisch mit dem Glühlampenwerk verknüpft sind. Als weitere Ausgangsprodukte sind die Gettersubstanzen, die Füllungsgase, der Sockelkitt und die zum Stempeln und Färben, Mattieren und Verspiegeln benutzten Materialien zu nennen.

b) Eigenschaften des Leuchtkörpermaterials. Die Lichtausbeute ist bei den Temperaturstrahlern von der Höhe der Betriebstemperatur und den Strahlungseigenschaften abhängig (günstig ist großes Strahlungsvermögen im sichtbaren, kleines im unsichtbaren Strahlungsgebiet). Die Nutzlebensdauer, die durch die Leuchtabnahme infolge der Schwärzung der Glashülle begrenzt ist, ist vom Dampfdruck, die absolute Lebensdauer von der Erschütterungsfestigkeit und von der Gleichmäßigkeit des Glühkörpermaterials abhängig. Die Herstellung von Lampen kleinen Lichtstromes wiederum ist an die Verarbeitungsmöglichkeit des Materials gebunden.

Die an das Glühkörpermaterial zu stellenden Forderungen sind deshalb Formbeständigkeit im heißen, Bruchfestigkeit im kalten Zustande, hoher Schmelzpunkt, günstige Strahlungseigenschaften, niedriger Dampf- und Zersetzungsdruck, Verarbeitbarkeit zu den erforderlichen Glühkörperdimensionen. Die physikalischen Eigenschaften der als Glühkörper benutzten Materialien sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

1. Schmelzpunkt und Verdampfungsgeschwindigkeit. Die für die Glühkörper in größerem Maßstabe benutzten Materialien haben sämtlich Schmelzpunkte über 2500⁰, Osmium 2710⁰, Tantal 3130⁰, Wolfram 3390⁰, Kohle 3490⁰, Nernst-Masse etwa 2580⁰. Es gibt noch eine Reihe anderer Substanzen, deren Schmelzpunkte gleich hoch oder noch höher liegen; von diesen ist jedoch bisher keine technisch als Leuchtkörpermaterial erprobt worden. Von den angegebenen Materialien schmelzen Wolfram und Kohle am höchsten. Wolfram ist infolge seiner langsameren Verdampfung als Glühkörper besser geeignet als Kohle.

In den weiteren Ausführungen ist nur noch der Wolframglühkörper berücksichtigt.

2. Formbeständigkeit und Bruchfestigkeit. Die mechanischen Eigenschaften des Leuchtkörpermaterials sind für die Erschütterungsfestigkeit der Glühlampen maßgebend. Bei spröden Metalldrähten ist die Neigung zum Bruch sehr

groß. Man versucht deshalb die Krystallgefüge der Glühkörper so zu gestalten, daß Kaltbrüchigkeit und Verformung bei Betriebstemperaturen möglichst gering sind. Das Krystallgefüge des Ausgangsmaterials ist durch den Herstellungsprozeß gegeben. Beim Hämmern und Ziehen werden die Krystalle der Wolfram-Sinterstücke durch plastische Verformung gestreckt. Da das Nachgeben vorzugsweise in den Gleitebenen stattfindet, entsteht beim Arbeitsprozeß annähernd eine Gleichrichtung der Krystallachsenlage in bezug auf die Drahtachse. Außerdem wird durch die Verformung ein starkes Zusammenhaften der einzelnen Krystalle in der Ziehrichtung bewirkt; quer dazu ist der Zusammenhang viel geringer. Man bezeichnet diese Art der Ziehstruktur als Faserstruktur (Abb. 381). Sie gibt bei Biegebeanspruchung leicht nach; bei sehr starker Deformation entstehen jedoch häufig Aufsplitterungen.

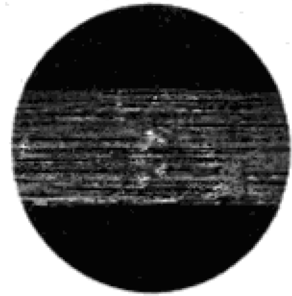


Abb. 381. Wolframfaserkrystall, Ziehstruktur. (Vergrößerung 400 mal.)

Beim Erhitzen auf hohe Temperaturen rekrystallisieren die Drähte aus den üblichen Wolframpulvern im allgemeinen in kleinen Krystallen. Die Formbeständigkeit dieser rekrystallisierten Drähte im glühenden Zustande ist gering. Zum Beispiel verzieht sich ein wendelförmiger Leuchtkörper durch den Einfluß seines Eigengewichts.

Um dem Glühkörper Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen und Bruchfestigkeit in kaltem Zustande zu geben, muß entweder die Sammelkrystallisation verzögert werden, oder der Rekrystallisationsprozeß muß so geleitet werden, daß ein festes Gefüge entsteht. Zur Verzögerung des Kornwachstums fügt man schwer verdampfbare und schwer zersetzliche Oxyde, die nicht zur Bildung von Verbindungen mit Wolfram neigen, hinzu; es kommt vor allem Thoriumoxyd in Frage. Der Mechanismus der Wirkung dieser Zusätze ist im einzelnen nicht erforscht. Es wird sich wahrscheinlich um eine Störung der Ausbildung glatter Korngrenzen und des Krystallweiterwachsens handeln. Wie stark der Strukturunterschied in Drähten aus reinem Wolfram und Wolfram mit Thoroxyd nach gleicher Brennzeit ist, zeigt Abb. 382*a* und *b*.

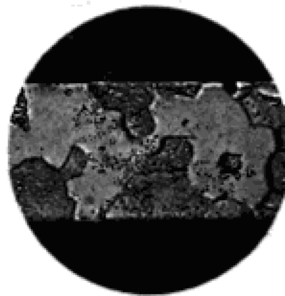




Abb. 382. Wolframdraht nach 700stündigem Brennen bei etwa 2100° (Vergrößerung 375mal).

a) reiner Wolframdraht. *b)* Wolframdraht mit 0,75% Thoriumoxyd.

Bei der Herstellung formbeständiger Gefüge muß entweder jede Krystallgrenze vermieden werden (Verwendung von Einkrystall- oder Großkrystalldrähten), oder die Korngrenzen müssen nicht glatt, sondern verzahnt verlaufen und einen möglichst spitzen Winkel mit der Drahtachse bilden. Abb. 383 zeigt das günstige Gefüge des sog. Stapeldrahtes. Die Erforschung der Bedingungen zur Herstellung bestimmter Gefüge ergab, daß die Rekrystallisation sowohl durch Zusatz von Chemikalien zum Metallpulver als auch durch mechanisch-thermische Einwirkung auf den Draht beeinflußt wird. Beide Arten der Einwirkung werden in der Glühlampentechnik angewendet.

3. Herabminderung der Verdampfung. Um die Verdampfung und Zerstäubung, durch die die Lampenglocke geschwärzt wird, in Vakuumlampen zu

vermindern, versucht man, die verdampfenden Wolframatome chemisch an solche Substanzen zu binden, mit denen farblose durchsichtige Reaktionsprodukte entstehen. Bei Metalldrahtlampen verwendet man hierzu chlor- oder auch sauerstoffabspaltende Verbindungen. Außerdem sucht man die Restgase im Innern chemisch zu binden. Hierzu werden vor allen Dingen Phosphorverbindungen benutzt. Man bezeichnet alle diese in die Glühlampen eingebrachten chemischen Verbindungen als Getter.



Abb. 383. Sog. Stapelkrystalldraht aus Wolfram (Vergrößerung 225mal).

Die Verdampfung selbst kann durch Einbringen indifferenter Gase in den Glühraum herabgesetzt werden. Die verdampfenden Atome werden dann zum größten Teil an den Gasmolekülen, die den Draht umgeben, reflektiert und auf den Draht zurückgeschleudert. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird auf diese Weise vermindert. Es findet eine geringere Niederschlagsbildung auf der Glockenwand statt. Langmuir wandte zuerst die Füllung mit indifferenten Gasen, u. zw. Argon mit etwas Stickstoff, bei Lampen mit Wolframglühkörpern an. Die Gasfüllungen sind in ziemlich weiten Druckgrenzen bis herab zu Bruchteilen einer Atmosphäre wirksam. Anstatt in indifferenten Gasen könnte der Glühkörper auch in einem Gasgemisch, das bei der Betriebstemperatur im Reaktionsgleichgewicht mit dem Leuchtkörper steht, erhitzt werden. Die Vorbedingung dazu ist gleichmäßige Erwärmung des Leuchtkörpers längs seiner Gesamtausdehnung; diese ist jedoch schwer zu erreichen.

Durch Einbringen einer Gasatmosphäre in den Glühraum wird ein Teil der dem Glühkörper zugeführten Leistung durch Wärmeleitung des Gases und durch Konvektionsströmung verbraucht; er dient also nicht der Lichterzeugung. Bei dünnen Drähten ist dieser Teil sehr groß. Spezielle Anordnungen des Leuchtsystems ermöglichen jedoch, die Verluste, die durch die Gasfüllung entstehen, zu verkleinern.

Wie Langmuir und Orange zeigten, ist eine kurze dicke Form des Glühkörpers am günstigsten. Diese Formgebung erzielt man durch Herstellung von Wendeln mit möglichst dickem Kern. Außerdem muß man Gase mit geringer Wärmeleitfähigkeit verwenden.

Die Verminderung der Wärmeverluste durch Anordnung des Leuchtkörpers in kurzer, dicker Form erklärt sich nach den von Langmuir entwickelten Vorstellungen dadurch, daß sich um den glühenden Draht eine Hülle von erhitztem Gas bildet. Durch diese Hülle hindurch erfolgt der Wärmeaustausch durch Wärmeleitung und Strahlung. Konvektionsströmungen setzen erst außerhalb ein. Die Dicke dieser Hülle ist bei allen Drähten annähernd gleich. Infolgedessen sind bei Drähten, deren Dicke im Verhältnis zu der Gasschicht gering ist, die Konvektionsverluste für die Längeneinheit nahezu gleich. Das Verhältnis der Konvektionsverluste zur Strahlung, die der Drahtoberfläche proportional ist, fällt infolgedessen mit wachsendem Durchmesser. Da die Konvektionsverluste annähernd mit der 1. Potenz der Temperatur, die Strahlung bei Metallen etwa mit der 4. bis 5. Potenz anwächst, fällt der relative Konvektionsverlust mit steigender Temperatur. Dies erklärt, weshalb erst bei hohen Betriebstemperaturen, wie sie die Wolframlampen haben, die Anwendung der Gasfüllung zur Verbesserung der Lichtausbeute führt.

c) Wichtige Eigenschaften der weiteren zum Aufbau der Glühlampe benutzten Materialien. Besonderer Wert zu legen ist auf folgende Eigenschaften der Glashülle: große Durchlässigkeit für Lichtstrahlen, leichte Verarbeitbarkeit, Wärmeausdehnungskoeffizienten, die eine luftdichte Einführung von elektrisch gut leitenden Metallen gestatten, geringe Gasabgabe bei den Temperaturen, die beim Brennen in der Lampe auftreten, geringe elektrische Leitfähigkeit bei hohen

Temperaturen, Unangreifbarkeit durch Atmosphärilien. Von dem für Halter und Elektroden benutzten Metall muß eine geringe Gasabgabe und eine gute Formbeständigkeit verlangt werden. Für die Halter verwendet man, wie erwähnt, meist Molybdändraht.

D. Fabrikation der Wolframglühlampe.

Um die Fabrikation der Glühlampe wirtschaftlich zu gestalten, muß, wie bei jedem Massenartikel, maschinelle Arbeit im Vordergrunde stehen. Der Innenaufbau der Lampe ist dementsprechend nicht nur auf physikalisch-chemischen Grundlagen, sondern wesentlich auf technisch-wirtschaftlichen entstanden. Der Arbeitsgang ist in viele einfache Stufen aufgelöst und die Anordnung so gewählt, daß willkürliche und zufällige Abweichungen in dem Herstellungsprozeß möglichst ausgeschaltet bleiben. Als erste einfache Stufe, die gesondert von dem Zusammenbau vorgenommen wird, ist die Formgebung des Glühkörpers aufzuführen. Meist wird auch das Haltergestell in Sonderanfertigung hergestellt und nur der Zusammenbau mit der Glocke zur Glühlampe in maschineller Fließarbeit vorgenommen.

a) Wendelherstellung. Das Ausgangsprodukt ist gezogener Wolframdraht; er wird zur Herstellung der Wendel mit einer Maschine fortlaufend auf einen Messingkern (sog. Kerndraht), dessen Durchmesser etwa 4mal so groß wie der des Wolframdrahtes ist, entweder dicht oder in Abstand gewickelt. Bei Abstandwicklung muß der Zwischenraum zwischen den einzelnen Windungen genau gleich sein. Der als Steigung bezeichnete Abstand der Drahtmitten ist etwa 1,5mal so groß wie der Drahtdurchmesser. Der Kerndraht mit der Wendel wird in Stücke vorgegebener Länge zerschnitten und der Kern chemisch herausgelöst. Die Wolframwendel wird noch gereinigt, meist durch Hocherhitzen in einer indifferenten Gasatmosphäre. Nicht mit Steigung gewickelte Wendeln werden außerdem auf die vorgegebene Wendellänge gestreckt.

b) Haltergestell. Das in Abb. 384 wiedergegebene Haltergestell wird aus dem Tellerrohr, dem Glasstab, dem Pumpstengel, den Stromzuführungen (Elektroden, Einschmelzdraht und Zuleitungen) und den Molybdänhäkchen zusammengesetzt. Die Glasstäbe für das Haltergestell werden maschinell in die vorgeschriebenen Längen zerschnitten und nach der Dicke aussortiert. Das Tellerrohr wird maschinell in einem Arbeitsgange zerschnitten und durch Auftreiben des an einem Ende erhitzten Glases mittels eines Kohle- oder Stahldorns mit Tellern versehen. Die Zuleitungsdrähte bestehen aus den äußeren Kupferzuleitungen, den Nickelelektroden und den Dichtungsdrähten, die den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie das verwandte Glas haben. Dem Ausdehnungskoeffizienten des für die üblichen Glühlampen zu Beleuchtungszwecken benutzten Glases ist der einer Eisen-Nickel-Legierung mit Kupfermantel angepaßt. Das Zerschneiden und Verschweißen der Drähte wird automatisch auf Schweißmaschinen, denen die Drähte auf Rollen zugeführt werden, vorgenommen. Das Tellerrohr wird mit den Zuleitungsdrähten, dem Stab und dem Pumpröhrchen in einem Arbeitsgange auf der Fußquetschmaschine vereinigt. Durch sorgfältige Auswahl der Materialien in bezug auf Ausdehnungskoeffizient und Erweichungsintervall, durch genaue Einstellung der Art und Höhe der Erwärmung und durch gute Kühlvorrichtungen wird dafür gesorgt,

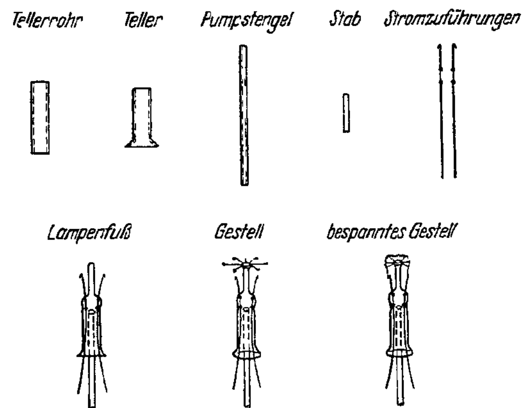


Abb. 384. Schema für die Herstellung des Haltergestelles.

daß während der Arbeitsvorgänge keine Druck- und Zugspannungen in den Glasstücken hinterbleiben (Kontrolle und Prüfung auf Spannungen im Polarisationsapparat).

Der fertige Fuß wird der Haltereinsetzmaschine zugeführt. Es wird für die Lampen mit wendelförmigen Leuchtkörpern nur der obere Teil des Glasstabes durch Stichflammen zur Einsetzung der Molybdändrähte erhitzt. Bei den Langdrahtlampen werden auch unten Halter eingesetzt. Der Draht für die Halter wird auf Rollen zugeführt und dann mittels Preßstempel in den Glasstab gedrückt. Zugleich wird er abgeschnitten und zu Haken gebogen.

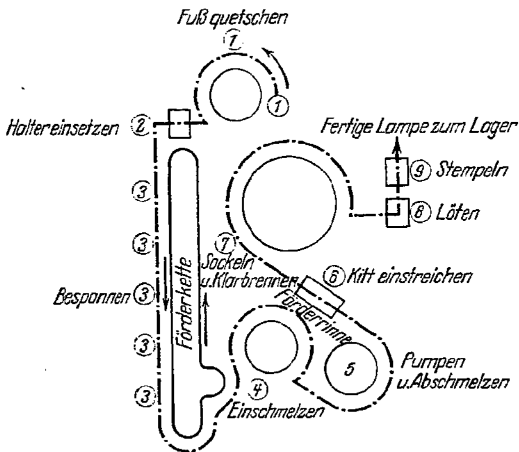


Abb. 385. Schematische Darstellung der Lampenbewegung bei fließender Fertigung.

c) Zusammensetzung zur Glühlampe. Das Gestell wird dann mit der Wendel einer Maschinengruppe zugeführt, die in fließender Fertigung, d. h. in einem Arbeitsgange, die Lampe herstellt. Die Reihenfolge ist folgende:

1. Einbringung der Leuchtwendel in die Ösen bzw. Bespannen mit dem vorgeformten Langdraht (häufig noch Handarbeit).
2. Verbindung des Leuchtdrahtes mit den Elektroden durch Pressen mit Kaltschweißzange (häufig noch Handarbeit).
3. Aufbringung des sog. Getters.
4. Einschmelzen des Gestelles in die Glocke, oft mit Stempelung der Glocke verbunden.
5. Auspumpen der Glocke unter Erhitzung.
6. Bei gasgefüllten Lampen Füllung der Glocken mit Argon oder Stickstoff.
7. Abschmelzen des Pumpröhrchens.
8. Sockeln, d. h. sowohl Ankittung des Sockels als Anlötung der Zuführungen.
9. Stempeln des Sockels.
10. Verpacken der Lampen.

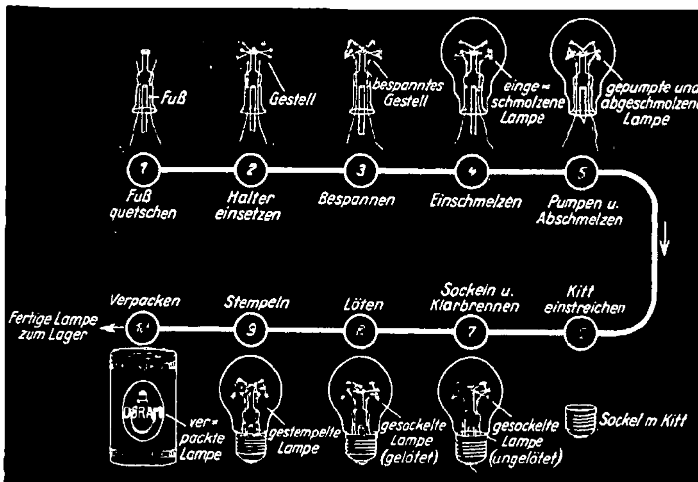


Abb. 386. Darstellung der einzelnen Arbeitsoperationen bei fließender Fertigung.

Die Abb. 385 und 386 zeigen schematisch den Arbeitsgang. Es gibt auch bereits Maschinen, die das Einsetzen der Molybdändrähte, das Einlegen der Wendeln und das Biegen der Halter zu Ösen zugleich mit dem Anschweißen der Wendeln in einem Arbeitsgange vornehmen. Die Verwendung einer solchen Maschinengruppe beschränkt sich jedoch jeweils auf die Herstellung eines einzelnen Typs. Die Entwicklung der Maschinen ist somit nur wirtschaftlich für Typen, die in größerer Anzahl hergestellt werden.

Zur Kontrolle der Lampen wird der Lichtstrom einiger Stichproben im Kugel photometer gemessen. Es muß bei der vorgeschriebenen Spannung die Lichtausbeute innerhalb festgesetzter Grenzen liegen. Auch diese Lichtausbeuteprüfung kann bereits automatisch mit Hilfe von Photozellen ausgeführt werden.

E. Typen der Wolframglühlampen.

Für allgemeine Beleuchtungszwecke werden Vakuumlampen für eine Leistungsaufnahme von 10—25 *W* hergestellt, Lampen mit Gasfüllung (Nitralampen) für 25—3000 *W*. Für einige spezielle Zwecke, vor allem für Flugplatzbeleuchtung, werden Lampen mit 10 *kW* Leistungsaufnahme hergestellt. Als z. Z. größte Glühlampeneinheit ist die 50-*kW*-Lampe (Abb. 387) zu nennen. Durch die Kühlrippen am Schornstein wird eine Überhitzung des Glases vermieden.

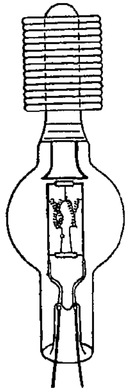


Abb. 387. 50-*kW*-Lampe. (GEN. ELECTRIC CO. AMER.)

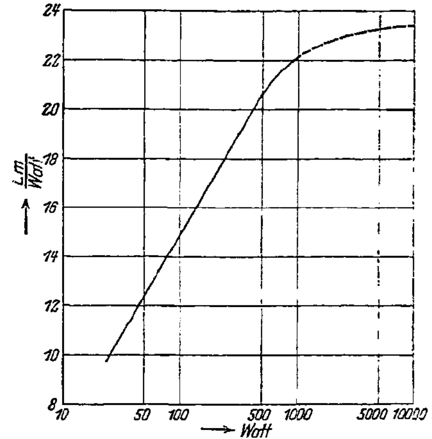


Abb. 388. Lichtausbeute in Abhängigkeit von der aufgenommenen Leistung für Lampen verschiedener Leistungsaufnahme.

Wie bei jedem Massenartikel so wird auch bei der Glühlampenherstellung eine Verminderung der Typen angestrebt. Für die verschiedenen festgesetzten Leistungsaufnahmen soll nur ein Typ hergestellt werden. Für kleine Leistungsaufnahmen muß festgestellt werden, ob eine luftleere oder eine gasgefüllte Lampe zweckentsprechender ist. Die Entscheidung erfolgt nach der Größe der Lichtausbeute bei gleicher Leistungsaufnahme und fällt so je nach der Spannung verschieden aus. Für die üblichen Spannungen liegt der Schnitt bei 25—30 *W*; Lampen geringer Wattaufnahme werden luftleer, Lampen höherer Wattaufnahme mit Gasfüllung hergestellt. Diese Grenze kann sich jedoch mit der Belastungsmöglichkeit verschieben. Je höher der Glühfaden belastet, d. h. erhitzt werden kann, ohne daß die Lampe vorzeitig ausbrennt, umso besser ist die Lichtausbeute. Die bei dem jetzigen Stande der Glühlampentechnik erreichten Lichtausbeuten für 110-*V*-Lampen sind in Abhängigkeit von der Leistungsaufnahme in Abb. 388 wiedergegeben. Für 220 *V* ist die Lichtausbeute etwa 5—25% geringer.

Abb. 389. Betriebsdaten für Wolframlampen.

Die Belastungsmöglichkeit ist wesentlich von der Dicke des Glühkörperdrahtes abhängig. Lampen niedriger Spannung haben dickere Drähte, und es wächst die Drahtdicke mit der Leistungsaufnahme. Die Gründe für die stärkere Belastbarkeit sind einmal in der Verminderung der Gasverluste bei dickeren Leuchtkörpern und dann in der relativ besseren Gleichmäßigkeit des Drahtmaterials zu suchen. Der Gleichmäßigkeit des Drahtes sind durch die Herstellung Grenzen gezogen; kleine Querschnittsverschiedenheiten oder geringe Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung können nicht vermieden werden. Die absolute Größe der

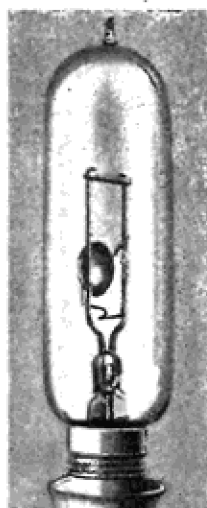


Abb. 390. Osram-Kinolampe mit Hilfsspiegel.

Verschiedenheit ist annähernd bei allen Drähten gleich; deshalb sind die Drahtfehler bei dicken Drähten im Verhältnis zur Drahtdicke kleiner. Man kann deshalb den Draht höher erhitzen, ohne daß eine zu starke Überhitzung der schwachen Stellen auftritt und dadurch die Lebensdauer sinkt.

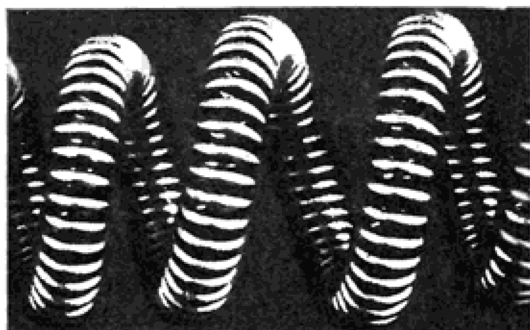


Abb. 391. Doppelwendel-Leuchtkörper.

Wie sich die Lebensdauer einer Vakuumlampe mit der Lichtausbeute ändert, ist für eine Lampe, deren normale Lichtausbeute 10,85 Lm/W beträgt, in der letzten Doppelskala der Abbildung 389 zu sehen. Diese Abbildung gibt auch Auskunft über die Änderung der maximalen Drahttemperatur, der Spannung, der Stromstärke und des Widerstandes in Abhängigkeit von der Lichtausbeute.

Einige Verwendungen der Glühlampe für Spezialfälle. Bei Gebrauch von Glühlampen (s. auch *Beleuchtung, elektrische*, Bd. **II**, 199) für spezielle Beleuchtungszwecke wird vielfach die Höhe der Belastung geändert, oder es werden andere Leuchtkörperanordnungen gewählt.

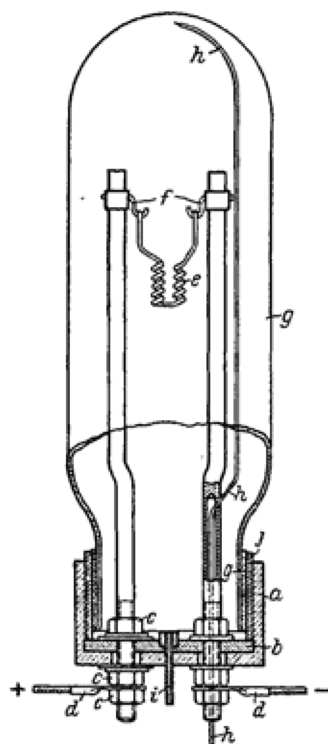


Abb. 392. Strömungslampe der Osram K. G. *a* Metallkappe; *b* Dichtungsplatte; *c* Befestigungsmuttern; *d* Stromzuführungen; *e* Leuchtkörper; *f* Aufhängehaken; *g* Glocke; *h* Gaszuführungsrohr; *i* Gasableitungsrohr; *j* Schraubung.

Hochwattlampen mit normaler Leuchtkörperanordnung werden vielfach zur Beleuchtung in der photographischen Aufnahmetechnik benutzt. Um die aktinische Wirkung der Strahlung zu verstärken, werden die Lampen gegenüber den normalen überlastet. Sie brennen bei etwa 2670°. Die Lebensdauer, die bei den Normallampen $1000-1300^h$ beträgt, sinkt dann auf etwa 300^h (Nitraphotlampen).

Der Vorteil der Beleuchtung mit Glühlampen gegenüber der mit Bogenlicht bei photographischen Aufnahmen liegt in der richtigen Wiedergabe der Farbhelligkeit auf panchromatischer Platte.

Glühlampen mit besonderer Leuchtkörperanordnung werden für Projektionszwecke hergestellt. Das Leuchtsystem ist dicht zusammengedrängt in einer Ebene angeordnet. Eine Projektionslampe, bei der zwecks besserer Ausnutzung des Lichtstromes ein Spiegel eingebaut ist, zeigt Abb. 390. Um für kleinere Projektionsapparate Lampen mit geeigneten Glühkörperformen für den Anschluß an die normale Spannung herstellen zu können, stellt man Doppelwendeln her, wie sie Abb. 391 zeigt. Um sehr hohe Leuchtdichten zu erhalten, erhitzt man auch hier die Leuchtkörper sehr stark und verzichtet auf eine lange Lebensdauer der Lampe. Um bei sehr hoher Belastung, also sehr kurzer Lebensdauer, den Verbrauch an Lampen zu mindern, ist man sogar dazu übergegangen, die Lampenkonstruktion

bei sehr großen Lampen so zu gestalten, daß der Glühkörper wie bei der Kohlebogenlampe nach Abbrand in den verbrauchenden Betrieben selbst erneuert werden kann. Man erreicht dies durch Verwendung einer abnehmbaren Glocke. Damit der Leuchtkörper in einer indifferenten Atmosphäre brennt, wird der Apparat während des Brennens von Stickstoff durchspült. Abb. 392 zeigt diese sog. Strömungslampe der OSRAM K. G.

An weiteren Speziallampen sind die für Photometer und für optische Pyrometer benutzten zu erwähnen. Bei ihnen ist der Hauptwert auf Unveränderlichkeit des Lichtstroms und der Leuchtdichte gelegt. Durch Messung der Leistungsaufnahme müssen diese Größen eindeutig während der Benutzungszeit gegeben sein.

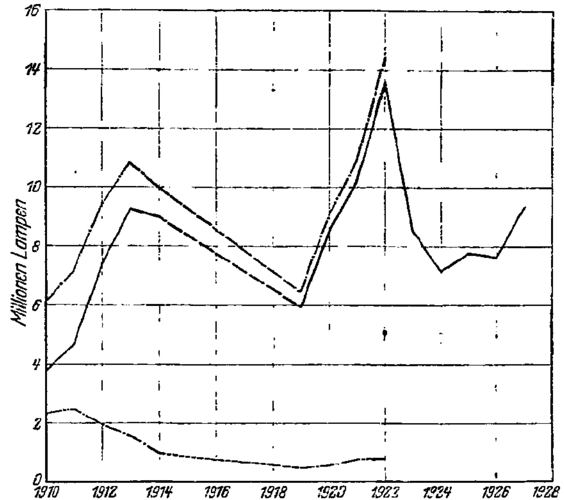


Abb. 393. Glühlampenherstellung in Deutschland von 1910 bis 1927.

Statistik. Die hauptsächlich gebrauchten Leuchtmittel sind in Deutschland steuerpflichtig. Abb. 393 gibt die Zahl der während der Jahre 1910–1927 versteuerten Glühlampen an. Bis in das Jahr 1923 zählten Kohlefadenlampen zu den steuerpflichtigen Lampen; seit dieser Zeit wird die geringe Zahl der als Lichtquellen verwandten nicht mehr versteuert. 1922 betrug der Weltverbrauch an Glühlampen 706 Millionen. Jetzt wird er auf 1 Milliarde geschätzt. 1926 entfielen vom Verbrauch auf die Vereinigten Staaten 47,7%, auf Europa 36,6%. Deutschland verbraucht 13,5%, England 3,5% und Frankreich 4%. 1928 stellte Amerika bereits 533 Millionen Glühlampen her, $^2/_5$ davon waren Miniaturlampen. Interessant ist, daß dort die Normalisierung bereits so weit fortgeschritten ist, daß 98% der nach Watt gestaffelten Lampen auf die Einheitsreihe, die dort aus innenmattierten Lampen besteht, entfielen. Die Gesamtmenge der in den Jahren 1880–1926 fabrizierten Glühlampen dürfte etwa 10 Milliarden betragen.

Literatur: H. WEBER, Die Kohleglühfäden für elektrische Lampen. Hannover 1907. – H. WEBER, Die elektrischen Kohlefadenglühlampen, ihre Herstellung und Prüfung. Hannover 1908. – H. LEISER, Wolfram. Halle 1910. – B. MONASCH, Elektrische Beleuchtung. 2. Aufl., Hannover 1910. – N. L. MÜLLER, Fabrikation und Eigenschaften der Metalldrahtlampen. Halle 1914. – H. WEBER, Die elektrischen Metallfadenglühlampen. Hannover 1914. – H. ALTERTHUM, „Wolfram“, Fortschritte in der Herstellung und Anwendung in den letzten Jahren. Braunschweig 1925. – W. E. FORSYTHE und A. G. WORTHING, The Properties of Tungsten and the Characteristics of Tungsten Lamps. Astrophys. Journ. **61**, 146 [1925]. – C. ZWIKKER, Physische Eigenshappen von Wolfraam bij hooge Temperaturen. Dissertation, Amsterdam 1925. – C. J. SMITHELLS, Tungsten. A Treatise on its Metallurgy, Properties and Applications. London 1926. – S. DUHSMANN, Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik. Springer 1926. – E. LAX und M. PIRANI, Lichttechnik im Handbuch der Physik, Bd. 19, Kapitel 13–19. Berlin 1928. *E. Lax* und *M. Pirani.*

Glühstoff für Wärmeöfchen, die sich als Schutz gegen Witterungsunbilden bewährt haben, besteht aus einem Gemisch von Holzkohle, einem Oxydationsmittel und einer Bindesubstanz.

Als Kohle eignet sich am besten gewöhnliche Meilerkohle, die in einem geschlossenen Gefäß nochmals gut ausgeglüht wird. Nach dem Erkalten wird sie in einem Desintegrator oder in einer Kugelmühle fein gepulvert. Als Oxydationsmittel verwendet man Kalisalpeter oder Kaliumchlorat, für sich allein oder zu gleichen Teilen gemischt. Auf 100 Tl. Holzkohle kommen 3 Tl. Kaliumchlorat. Ein Zusatz von 1–2% Hexamethylentetramin wird zur Erhöhung der Hitze empfohlen. Als Sauerstoffträger werden ferner Perborate, die ein sehr gleichmäßiges Abbrennen unter beträchtlicher Hitzeentwicklung gewährleisten (J. WERTHEIM, *D. R. P.* 216001 [1908]), verwendet. Als Bindemittel benutzt man Tragant ($1-1^1/_2$% der Holzkohle) oder die billigere Stärke, ferner eingedickte Sulfitcelluloseablauge, Zellpech, Harzleim u. s. w.

Zum Mischen verwendet man Knetmaschinen oder Kollergänge, zum Formen Strangpressen, die 3–4 tubenförmige Mundstücke haben. Die Stränge werden in Stücke von etwa 75 *mm* Länge zerschnitten. Das Trocknen muß langsam in Trockenkanälen oder ähnlichen Vorrichtungen erfolgen. Bei zu schnellem Trocknen werden die Stücke rissig. Die Kohlen sollen klingen, wenn man sie aneinanderschlägt; sie dürfen nicht abfärben oder abbröckeln und sollen eine gewisse Bruchfestigkeit haben. An einer Stelle angezündet, sollen sie gleichmäßig ohne Funkensprühen, ohne Entwicklung von Rauch, Ruß und

unangenehmen Geruch bei möglichst geringer Aschenbildung verbrennen (H. FREUND, *Pharmaz. Zentralhalle* **56**, 171 [1915]).

Die Wärmeöfchen werden im Felde, im Schneeschuh- und Jagdsport, auf Märkten mit Vorteil verwendet.

Glühstoff für Plätteisen besteht aus Briketts, die aus Holzkohlenpulver unter Zusatz von Teer und Natronlauge hergestellt und verkokt werden (*Seifensieder-Ztg.* **1911**, 426). *G. Cohn.*

Glukhorment (GLUKHORMENT-GES., Berlin) nach Angaben durch Fermentation von Pankreassubstanz erhalten, in Wahrheit befand sich darin Synthalin (Dekamethylendiguanidin) der Firma SCHERING-KAHLBAUM A. G. Anwendung bei Diabetes. *Dohrn.*

Glutaminsäure, α-Amino-glutarsäure, $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, existiert in einer d-, l- und dl-Modifikation.

d-Glutaminsäure schmilzt, rasch erhitzt, bei 280° (zers.); D_4^{20} 1,538. 1 Tl. löst sich bei 16° in 100 Tl Wasser, bei 15° in 1500 Tl. 80%igem Alkohol. Die Verbindung dreht in wässeriger Lösung rechts. $[\alpha]_D^{20} + 12{,}04^0 (p = 1)$; in Wasser + 1 *Mol HCl* ist $[\alpha]_D^{20} + 30{,}85^0 (p = 4{,}7)$. Die neutralen Salze drehen links. Zerfällt bei 150—160° in Wasser und l-Pyrrolidoncarbonsäure und gibt im Gegensatz zu letzterer Substanz mit Triketohydrindenhydrat eine blaue Färbung (E. ABDERHALDEN und A. WEIL, *Ztschr. physiol. Chem.* **74**, 445 [1911]). Schmeckt schwach sauer und hinterher fade. Das Chlorhydrat schmilzt bei 213°, das Bromhydrat bei 214°, das Jodhydrat bei 180—185° (zers.).

l-Glutaminsäure, hergestellt aus der dl-Säure durch Kulturen von penicillium glaucum, gleicht im wesentlichen der d-Säure, dreht aber im entgegengesetzten Sinne. *Schmelzp.* 213° (korr.). Geschmacklos.

dl-Glutaminsäure entsteht aus der d-Säure durch Erhitzen mit Barytwasser auf 160—170° oder wird synthetisch hergestellt (s. z. B. S. KEIMATSU und S. SUGASAWA, Journ. Pharm. Soc. Japan **1926**, No. 531, 33; No. 534, 64; *Chem. Ztrbl.* **1926**, II, 1129; **1927**, I, 1463). Sie schmilzt bei etwa 190° (zers.). 1 Tl. löst sich in 667 Tl. Wasser bei 20°, leicht in der Hitze, wenig in Alkohol und Äther.

Bei der Fäulnis von Glutaminsäure bildet sich Buttersäure. Glutaminsäure ist bei der alkoholischen Gärung des Zuckers mit Hefe die Quelle der hierbei stets entstehenden Bernsteinsäure (F. EHRLICH, *Biochem. Ztschr.* **18**, 398, 403, 414, 417 [1909]; *Landwirtschl. Jahrbch.* **1909**, 307).

Bei weitem am wichtigsten von den 3 Modifikationen ist die d-Glutaminsäure. Sie entsteht bei der Keimung der Samen durch Einwirkung proteolytisch wirkender Fermente in reichlicher Menge neben Asparaginsäure und ist gleich dieser, wie RITTHAUSEN 1866 zuerst beobachtete, ein wichtiges Spaltungsprodukt der Proteine. Die Hydrolyse der Eiweißstoffe (Bd. **IV**, 346) wird bekanntlich am zweckmäßigsten durch längeres Kochen mit Salzsäure durchgeführt. Hierbei entstehen, um einige Zahlen anzuführen, aus Eieralbumin 9,5, Serumglobulin 8,5, Fibrin 10,4, Casein 11,0, Protein (aus Leinsamen) 11,58 (F. W. FOREMAN, *Chem. Ztrbl.* **1911**, I, 1218), Wolle 12%, Edestin (aus Hanf) 14%, Spongin (aus Badeschwamm) 18,4% (V. J. CHANCEY, Biochemical Journ. **20**, 1186 [1926]), Gliadin (aus Weizen) 37%, Hordein (aus Gerste) 37% Glutaminsäure. Glutaminsäure kommt in kleiner Menge im Fleischextrakt vor und findet sich relativ reichlich in der Melasse.

Darstellung. Ausgangsstoffe sind vor allem Weizenkleber und Melasse, ferner auch Tang (in Japan).

1. Darstellung aus Weizenkleber. Im kleinen kocht man das Material mit der 3fachen Menge Salzsäure (*D* 1,16) 6^h, entfärbt die Lösung mit Tierkohle, kühlt ab und krystallisiert das ausgefallene Chlorhydrat der Glutaminsäure aus heißer 20%iger Salzsäure um. 100 *g* Mehl geben 30,5 *g* Chlorhydrat (W. K. ANSLOW und H. KING, Biochemical Journ. **21**, 1168 [1927]; s. auch H. M. CHILES und W. A. NOYES, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 1798 [1922]). Zur Gewinnung größerer Mengen erhitzt man 50 *kg* Kleber mit 150 *l* Salzsäure (*D* 1,19) 10^h im Autoklaven auf etwa 100°. Die filtrierte Flüssigkeit versetzt man mit etwa 55 *kg* wasserfreier Soda, so daß nur die Mineralsäure abgesättigt wird, kühlt ab und nutscht nach einigen Tagen ab. Den Niederschlag löst man in 500 *l* heißem Wasser, kocht mit ein paar *kg* Entfärbungskohle, filtriert und dampft auf etwa 200—150 *l* ein. Beim Erkalten krystallisieren 10—12 *kg* reine Glutaminsäure aus (A. CORTI, *D. R. P.* 301 499 [1916]).

2. Darstellung aus Melasse. Es sind viele Verfahren bekannt. Die älteren leiden meist an dem Übelstande, daß sie viel Alkohol verbrauchen (z. B. K. ANDRLÍK, Ztschr. Verein Dtsch. Zuckerindustrieller **53**, 829 [1903]; Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **27**, 665 [1903]).

Man dampft 1 *kg* Melasseentzuckerungs-Abfallauge auf 78° Balling ein, gibt 450 *g* Weinsäure in etwa 30%iger Lösung hinzu und filtriert nach 1[h] das Kaliumbitartrat ab. Das Filtrat dampft man auf etwa 15° Balling ein, impft mit Glutaminsäure, läßt gut auskrystallisieren und krystallisiert schließlich 2mal aus Wasser, zuletzt unter Zusatz von Blutkohle, um. Ausbeute etwa 60 *g* (K. ANDRLÍK, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **39**, 387 [1915]).

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Entzuckerungsschlempe fällt neben Alkalichloriden salzsaure Glutaminsäure aus (H. STOLTZENBERG, *B.* **45**, 2248 [1912]). Man extrahiert das Gemisch mit absolutem Alkohol, sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff, dampft ab und sättigt erneut mit Chlorwasserstoff. 5 *kg* Schlempe (*D* 1,42) liefern etwa 450 *g* reine salzsaure Glutaminsäure (H. STOLTZENBERG, *B.* **46**, 557 [1913]; vgl. K. URBAN, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **37**, 339 [1913]).

Ähnlich verfährt die LARROWE CONSTRUCTION Co., Detroit (*A. P.* 1 634 221 [1924], 1 634 222 [1925]; *E. P.* 265 831 [1926]; *F. P.* 619 974 [1926]), die gleichzeitig Betain u. a. aus der Melasse isoliert. Entzuckerte Melasse oder Ablauge vom STEFFENS-Verfahren (*D* 1,29 – 1,40) wird mit Chlorwasserstoff bei höchstens 70° langsam gesättigt oder auf *D* 1,42 eingedampft und mit *konz.* Salzsäure versetzt. Man läßt etwa 18[h] kühl stehen, wobei Kaliumchlorid und Betainchlorid ausfallen (die man durch Behandlung mit Methylalkohol trennt). Das Filtrat wird auf 70—95° erhitzt. Es scheidet neben Huminsäuren salzsaure Glutaminsäure beim Erkalten ab, die man durch Kochen mit Tierkohle reinigt und mit Alkalicarbonat zerlegt. Auch die *Scheideanstalt* (*E. P.* 320 589 [1929]) scheidet aus Rübenzuckermelasse die salzsaure Glutaminsäure unter gewissen Bedingungen mit Salzsäure ab.

K. IKEDA (*A. P.* 1 582 472 [1926]; *Can. P.* 256 279 [1925]; *E. P.* 248 453 [1924]; *F. P.* 591 059 [1924]; s. a. *A. P.* 1 721 820 [1927]) hydrolysiert die Melasseschlempe mit Calciumhydroxyd. Es fällt unmittelbar das glutaminsaure Calcium, $C_5H_4O_4NCa + H_2O$, aus, das man mit Natriumbicarbonat in das Natriumsalz überführt. Man kann die Schlempe auch erst mit Salzsäure oder Schwefelsäure hydrolysieren und dann mit überschüssigem Calciumhydroxyd das Calciumsalz der Glutaminsäure zur Abscheidung bringen.

Isolierung der Glutaminsäure nach einem elektroosmotischen Verfahren s. Y. TAKAYAMA, *A. P.* 1 595 529 [1924]; *E. P.* 233 196 [1924]; *F. P.* 583 519 [1924].

Reinigung durch den Äthylester: MELASSE-SCHLEMPE G. M. B. H., Berlin, *D. R. P.* 280 824 [1912].

3. Darstellung aus Tang. Hierüber ist nichts Näheres bekannt. Es kann aber nicht zweifelhaft sein, daß der Tang einer hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure u. s. w. unterworfen wird. Als Nebenprodukte gewinnt man Kaliumsalze und Jod (vgl. *Chemische Ind.* **49**, 1057 [1926]).

Als Verunreinigung hat man in der Glutaminsäure des Handels beträchtliche Mengen Oxyglutaminsäuren gefunden (R. ENGELAND, *Ztschr. physiol. Chem.* **120**, 130 [1922]).

Verwendung. Das Natriumsalz der Glutaminsäure, das etwa 84%ig ist, wird in Japan und China in beträchtlichen Mengen, gemischt mit anderen Salzen, als Würze und Geschmackkorrigens gebraucht (G. M. DYSON, *Chem. Age* **15**, 393 [1926]). Es wird von der S. SUZUKI & Co., LTD., Tokio, als „Ahi-No-Moto" (Ajinomoto [Geschmackselement]) vertrieben. Andere Marken sind Ve-tze-sin, Gluta, Aji, Chuyn. Der Preis liegt zwischen 2 und 3 $ pro 1 lbs. 1928 wurden in China für etwa 1,13 Million. $ verbraucht (*Chem. Ind.* **1929**, 1471). Ein ähnliches Produkt ist Hosal (CHEMISCH-PHARMAZEUT. A.-G., Bad Homburg), bestehend aus Natrium- und Calciumsalzen von Aminosäuren, vorzugsweise Glutaminsäure, und Ameisensäure, das das Kochsalz ersetzen soll, wenn aus therapeutischen Gründen salzfreie oder -arme Kost vorgeschrieben ist (O. HESS, *Münch. med. Wchschr.* **76**, 572 [1929]). Doppelsalze von glutaminsaurem Calcium mit Calcium(Strontium-)chlorid oder -bromid werden

als Kalkpräparate empfohlen (*Bayer, D. R. P.* 357 754 [1919]; *Ö. P.* 86983 [1920]; *Schw. P.* 90414, 90888 [1920]), das Ferrosalz der Glutaminsäure als Eisenpräparat (F. HOFFMANN-LA ROCHE, *D. R. P.* 264390 [1913]). Das glutaminsaure Salz des p-Aminobenzoesäure-diäthylaminoäthylesters soll stärker anästhesierend wirken als das Chlorhydrat (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO., AKT.-GES. *Schw. P.* 118336, 120447 [1925]). *G. Cohn.*

Glycerin, Ölsüß, Propantriol-(1, 2, 3), $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, ist eine sehr süß schmeckende, äußerst viscose, farb- und geruchlose Flüssigkeit von neutraler Reaktion. Bei starker Abkühlung unter 0° vermag es in rhombischen Krystallen zu erstarren, die bei etwa 20° schmelzen. Die Krystallisation tritt schwierig ein und ist mit Sicherheit nur durch Impfung mit einem Glycerinkrystall zu erzielen. Glycerin ist überaus hygroskopisch und nimmt aus der Luft Wasser auf, bis der Dampfdruck seiner Lösung mit der atmosphärischen Wasserdampftension im Gleichgewicht steht. Mit Wasser und Alkohol mischt es sich in jedem Verhältnis, dagegen ist es in den üblichen Fettlösungsmitteln unlöslich; in Äther besitzt es eine begrenzte Löslichkeit, welche durch Alkoholzusatz erhöht wird. Glycerin selbst ist ein gutes Lösungsmittel für eine große Anzahl von Substanzen (s. *Bull. Soc. chim. France* [2], **18**, 372 und Chemiker-Kalender **1929**, II, 343). Absolut reines Glycerin siedet unter gewöhnlichem Druck bei 290°; doch treten dabei sehr leicht Zersetzungen ein unter Bildung von Acrolein (Bd. I, 171; über Acroleinbildung unter dem Einfluß katalysierender Sulfate vgl. WOHL und MYLO, *B.* **45**, 2046 [1912]). Kp_{50} 210°; $Kp_{12,5}$ 179,5°; $Kp_{0,056}$ 115—116°. D_4^{20} 1,2604 Wasserfreies Glycerin besitzt einen genügend hohen Dampfdruck, um bereits oberhalb 120° sich merklich zu verflüchtigen; bei 160° läßt es sich vollständig abdampfen. Die Dämpfe sind brennbar. Wasserhaltiges Glycerin verflüchtigt sich schon bei niedrigeren Temperaturen, so daß ein Eindampfen von Glycerinwasser bei gewöhnlichem Druck nur bis zu Glyceringehalten von etwa 50% ohne Glycerinverlust durchführbar ist.

Ganz auffallend stark ist der Einfluß, welchen der Wassergehalt auf die Viscosität von Glycerin ausübt. Die folgende Tabelle zeigt diesen Einfluß (MARTINEZ-STRONG, Annal. Fis. Quim. **1908**, 75).

Glycerin	Spezifische Viscosität	Glycerin	Spezifische Viscosität
50%	5,4108	80%	48,1632
60%	7,0716	90%	81,0256
70%	14,2094	100%	777,5382

Geschichtliches. Das Glycerin wurde im Jahre 1779 von SCHEELE gelegentlich der Herstellung von Bleipflaster durch Verseifung von Fetten mit Bleioxyd entdeckt und später aus Mandelöl, Schweinefett und Butter isoliert. Aber erst CHEVREUL wies 1823 in seinen berühmten Arbeiten über die Fette nach, daß das Glycerin einen integrierenden Bestandteil derselben bildet und als Fettsäureester in ihnen vorhanden ist. Außer CHEVREUL hat besonders PELOUZE die Eigenschaften des Glycerins genauer erforscht (*A.* **19**, 210 [1836]; **20**, 46 [1836]).

Die technische Gewinnung von Glycerin aus Fetten fand um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bei den Stearinfabriken Eingang, als bei der damals eingeführten Autoklavenfettspaltung ein Glycerinwasser anfiel, das durch seinen hohen Glyceringehalt und seine Reinheit die Gewinnung des Glycerins erheblich erleichterte, und außerdem in der Destillation des Glycerins ein einwandfreies Reinigungsverfahren gefunden wurde. Die Verwendungsmöglichkeiten für Glycerin waren zunächst sehr gering, so daß der Absatz Schwierigkeiten bereitete. Durch die Einführung des Nitroglycerins trat darin aber eine vollkommene Wandlung ein. Die Stearinfabriken konnten schließlich den Bedarf nicht mehr decken, und man ging dazu über, auch die Unterlaugen der Seifenfabriken auf Glycerin zu verarbeiten. Die Fette sind bis zum heutigen Tage die einzige technisch ausgenutzte Glycerinquelle. In Deutschland und Österreich hat die Gewinnung von Glycerin durch Vergärung von Zucker in den Jahren 1916—1918 (s. S. 803) vorübergehend eine sehr große Bedeutung erlangt.

Die synthetische Herstellung von Glycerin hat bisher zu keinem technischen Erfolge geführt. Eine vollkommene Synthese ist zuerst von FRIEDEL und SILVA im Jahre 1873 durchgeführt worden (*Bull. Soc. chim. France* [2] **20**, 98). Sie führt vom Aceton über verschiedene Zwischenstufen zum Trichlorhydrin, das zu Glycerin verseift wird. A. HEINEMANN hat versucht, diesen Weg technisch zu verwerten, indem er das Propylen aus Acetylen und Methan herstellte (*Belg. P.* 256 975). Rein wissenschaftliches Interesse hat die Bildung von Glycerin bei der Oxydation von Allylalkohol (WAGNER, *B.* **21**, 3351 [1888]) und die Reduktion von Dioxyaceton zu Glycerin (PILOTY, *B.* **30**, 3167 [1897]).

Von *Du Pont* ist in neuerer Zeit in den *A. P.* 1 477 113, 1 594 879 und 1 626 398 ein Verfahren geschützt worden, nach dem an Allylalkohol und Allylchlorid unterchlorige Säure angelagert

wird und die erhaltenen Chlorhydrine mit sehr guten Ausbeuten zu Glycerin verseift werden. Wenn Allylalkohol billig zugänglich ist, hat das Verfahren zum mindesten für die Herstellung der Chlorhydrine Bedeutung, die als Lösungsmittel Interesse haben und bis jetzt aus Glycerin hergestellt werden.

Gewinnung des Glycerins aus Zucker durch Gärung. Daß bei der alkoholischen Gärung geringe Mengen von Glycerin (etwa 3%) entstehen, ist schon lange bekannt (PASTEUR, *A.* **106**, 338 [1858]). Durch reichliche Ernährung der Hefe mit geeigneten Stickstoffverbindungen, durch zweckmäßige Auswahl der Heferassen, durch rasche Gärung und geeignete Temperatur kann man die Glycerinproduktion nicht unwesentlich steigern (KULISCH, *Ztschr. angew. Chem.* **9**, 418). Man hat versucht, aus der Schlempe das bei der Gärung entstandene Glycerin durch Lösungsmittel, insbesondere mit heißem Amylalkohol, zu extrahieren (WATRIGANT FRÈRES, *D. R. P.* 263 354), hat aber dabei trotz des sehr sorgfältig ausgearbeiteten Verfahrens keinen wirtschaftlichen Erfolg gehabt.

Es gelingt nun, wie NEUBERG und FÄRBER (*Biochem. Ztschr.* 78, 264) als erste im Jahre 1916 mitgeteilt haben, bei der Zuckervergärung eine Verschiebung der Gärungsprodukte dahin zu erzielen, daß Glycerin neben Acetaldehyd als Hauptprodukt entsteht.

Von W. CONNSTEIN und R. LÜDECKE (*B.* **52**, 1386 [1919]) ist das Verfahren unabhängig von NEUBERG zu gleicher Zeit technisch durchgearbeitet worden und 1916 sofort in großem Maßstabe in die Praxis überführt worden. Das Gärungsglycerin bildete unter dem Namen Protol (in Österreich Fermentol) in den Jahren 1916—1918 die Grundlage der Nitroglycerinherstellung der Mittelmächte. Nach dem Friedensschluß ist das Verfahren zwar noch weiter ausgebaut, aber nicht mehr praktisch ausgeübt worden.

Die theoretischen Grundlagen dieses Gärungsvorganges sind folgende: Nach dem Gärungsschema, das C. NEUBERG im Jahre 1913 aufgestellt hat, finden bei der alkoholischen Gärung des Zuckers folgende Umsetzungen statt:

$$\mathrm{I}\quad C_6H_{12}O_6 - 2\,H_2O = 2\,CH_2:C(OH)\cdot COH \text{ (Methylglyoxal);}$$

$$\mathrm{II}\ a)\ \begin{array}{l} CH_2:C(OH)\cdot COH \\ CH_2:C(OH)\cdot COH + H_2O \end{array} + \begin{array}{c} O \\ | \\ H_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CO_2H \text{ (Brenztraubensäure);} \\ CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH \text{ (Glycerin);} \end{array}$$

$$\mathrm{II}\ b)\ CH_3\cdot CO\cdot CO_2H - CO_2 = CH_3\cdot CHO \text{ (Acetaldehyd);}$$

$$\mathrm{II}\ c)\ \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot COH \\ CH_3\cdot COH \end{array} + \begin{array}{c} O \\ | \\ H_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CO_2H \text{ (Brenztraubensäure)} \\ CH_3\cdot CH_2\cdot OH \text{ (Äthylalkohol).} \end{array}$$

Die erste Phase der Gärung ist nach diesem Schema die Spaltung des Zuckers in 2 Moleküle Methylglyoxal. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte NEUBERG in allerneuester Zeit dadurch beweisen, daß es ihm gelang, Methylglyoxal aus den fermentativen Spaltprodukten zu isolieren und zu identifizieren (*Biochem. Ztschr.* **203**, 462 [1928] und **207**, 232 [1929]). Das Methylglyoxal kann nun nach der Gleichung II*a* in alternierender Reduktion und Oxydation in Brenztraubensäure, die zu Acetaldehyd und Kohlensäure zerfällt, und in Glycerin übergehen. Dieser Prozeß spielt jedoch bei der normalen Gärung nur eine untergeordnete Rolle. Die Glycerinbildung findet zu etwa 3% statt. Die Hauptmenge wird nach Gleichung II*c* umgesetzt, nach der Äthylalkohol als Endprodukt gebildet wird.

Wenn nun aber der Acetaldehyd während des Gäraktes in geeigneter Weise abgefangen wird, wird der Gärungsvorgang so umgelenkt, daß er fast nur nach Gleichung II*a* vor sich geht, d. h. es entstehen in der Hauptsache äquivalente Mengen von Glycerin und Acetaldehyd. Das Abfangen des Acetaldehyds gelingt mit Bisulfit und mit alkalischen Salzen. Die experimentellen Untersuchungen von NEUBERG und seinen Mitarbeitern haben die einzelnen Vorgänge vollkommen aufgeklärt und auch die günstigsten Bedingungen für die Glycerinbildung festgestellt, wobei sie eine Ausbeute von etwa 75% der Theorie an Glycerin erzielt haben (Einzelheiten s. *Biochem. Ztschr.* 78, 28; **89**, 365; **92**, 234; **98**, 141).

Es ist ein merkwürdiges Zusammentreffen, daß zur gleichen Zeit, in der die Glyceringärung wissenschaftlich bearbeitet wurde, unabhängig davon von CONNSTEIN und R. LÜDECKE ein technisches Verfahren zur Herstellung von Gärungsglycerin ausgearbeitet worden ist, das im Jahre 1916 sofort in größtem Maßstabe in Betrieb genommen wurde. In den letzten Kriegsjahren sind monatlich über 1000 *t* produziert worden. Das Verfahren ist in den *D. R. P.* 298 593, 298 594, 298 595 und 298 596 der VEREINIGTEN CHEMISCHEN WERKE CHARLOTTENBURG beschrieben. Es wird nach dem Namen, unter dem das Gärungsglycerin in den Handel gebracht wurde, Protolverfahren genannt. W. CONNSTEIN und R. LÜDECKE machen über

das Verfahren im Seifenfabrikant **1919**, 310, folgende Angaben: In 10 *l* Wasser werden 1 *kg* Zucker und 400 *g* Natriumsulfit gelöst, 100 *g* Hefe und einige Nährsalze zugegeben und die Gärung in Gang gebracht. Sie wird bei 30° durchgeführt und ist nach 36 h beendet. 1 *kg* Zucker ergab 230 *g* Glycerin, 300 *g* Alkohol, 50 *g* Acetaldehyd, 420 *g* Kohlensäure. Die Durchführung des Gärprozesses geschah in Melassebrennereien, deren Apparaturen zum größten Teil direkt benutzt werden konnten. Die Gärung wurde zum Schluß in Gärbottichen von über 1000 m^3 Inhalt mit gutem Erfolge vorgenommen. Die Gärdauer betrug bei großen Ansätzen bis 90 h, die Temperatur wurden auf 30—35° gehalten. Die Beendigung der Gärung wurde durch die Prüfung auf Glucose mit FEHLINGscher Lösung festgestellt. Die normale Maische enthielt 3% Glycerin, 2% Alkohol und 1% Acetaldehyd. Nach dem Entfernen der Hefe wurden Alkohol und Acetaldehyd in Spirituskolonnen abdestilliert. Die zurückbleibende Lauge wurde dann auf Glycerin verarbeitet.

Bei einem monatlichen Durchsatz von 6000 *t* Zucker wurden 2500 *t* Rohglycerin = 1000 *t* Dynamitglycerin gewonnen.

Nach einem späteren *D. R. P.* 347 604 der VEREINIGTEN CHEMISCHEN WERKE CHARLOTTENBURG wird dadurch eine *konz.* Glycerinlösung erhalten, daß man nach der ersten Gärung Zucker mit neuer Hefe und Salzen zufügt und in derselben Lösung eine zweite Gärung durchführt, was mehrmals wiederholt wird. Nach dem *D. R. P.* 472 870 (COCKING und LILLY, England) kommt man mit einem geringeren Salzzusatz aus, wenn man ein Gemisch von Sulfit und Bisulfit verwendet, das ungefähr lackmusneutral gehalten wird. Die Ausbeute an Glycerin soll erheblich gesteigert werden. Nach einem Beispiel des Patents sollen aus 100 Tl. Zucker 42 Tl. Glycerin, 21,8 Tl. Acetaldehyd und 4,5 Tl. Alkohol entstehen. *Du Pont* führt die Glyceringärung nach dem *A. P.* 1 551 997 in der Weise durch, daß die Maische durch laufenden Sodazusatz alkalisch gehalten wird. An Soda werden dann 25—35% des Zuckers verbraucht.

Hingewiesen sei noch auf die Arbeit von J. PENKOWSKY (*Chem.-Ztg.*, Chem. Techn. Übers. 5. Januar **1929**, S. 7), wonach das Protolverfahren bei Gegenwart von Manganverbindungen durchgeführt wird und 15,3% reines Glycerin entstehen soll.

A. KOCH hat versucht, ohne Zusatz von Salzen die Glycerinmenge bei der alkoholischen Gärung dadurch zu erhöhen, daß er eine möglichst lebhafte Gärung in *konz.* Lösungen durchführt. Der Alkohol wird, da er die Gärung hindert, mit einer Vakuumpumpe abgesaugt oder auch in gewissen Zeitintervallen bei gewöhnlichem Druck abdestilliert (*D. R. P.* 331 694). Es bildet sich unter diesen Bedingungen bis 15% Glycerin. Nach dem *D. R. P.* 338 734 wird die Schädigung der Gärung durch den Alkohol dadurch verhindert, daß sie in einer *konz.* Lösung begonnen und dann mit fortschreitender Gärung verdünnt wird.

Nach dem *E. P.* 278 086 [1926] von K. und N. LÜDECKE wurde die Gärung ähnlich wie bei dem *D. R. P.* 298 594 durchgeführt, jedoch die flüchtigen Gärprodukte (Acetaldehyd und Alkohol) aus der Maische abdestilliert und diese unter Zusatz von neuen Mengen von Hefe und Zucker vergoren. Aus 4 *kg* Zucker sollen 1,2 *kg* Rohglycerin bzw. 960 *g* Reinglycerin erhalten werden.

Vgl. dazu die Ausführungen von TH. KROCHER, *Chem.-Ztg.* **1928**, 222, über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von Gärungsglycerin aus Zucker, Melasse, die alle teurer arbeiten als die Fettspaltungsverfahren. S. auch ALTENBURG, *Chem.-Ztg.* **1928**, 867, und STADLINGER, ebenda **1928**, 700, die ebenfalls der Ansicht sind, daß z. Z. das Gärungsglycerin einen höheren Einstandspreis als Fettglycerin hat.

Gewinnung des Glycerins bei der Fettspaltung. Die wichtigsten Glycerinquellen sind die Fette, die bei der Fettspaltung in Fettsäuren (Bd. V, 257) und Glycerin hydrolysiert werden oder bei der Herstellung von Seife (s. d.) zu den fettsauren Salzen und Glycerin verseift werden.

Bei der Glyceringewinnung durch Spaltung der Fette (s. auch Bd. **V**, 258) wird stets ein Glycerinwasser erhalten, das in einem längeren Fabrikationsgange zu reinem Glycerin aufgearbeitet wird. Der Fabrikationsgang kann in drei Phasen eingeteilt werden.

I. Die Vorreinigung bezweckt die Entfernung von Salzen, Fettsäuren und organischen Verunreinigungen.

II. Durch das Eindampfen der vorgereinigten Glycerinwässer wird ein Rohglycerin gewonnen, das bereits eine Handelsware darstellt; u. zw. bezeichnet man das aus der Fettspaltung gewonnene Rohglycerin als Saponifikatrohglycerin und das aus den Seifenunterlaugen gewonnene Rohglycerin als Laugenrohglycerin.

Ist das Rohglycerin mit Entfärbungskohle behandelt, so bezeichnet man es als raffiniertes Glycerin. Es unterscheidet sich von dem Rohglycerin nur äußerlich durch die hellere Farbe, nicht durch den Reinheitsgrad.

III. Durch Destillation des Glycerins wird ein Glycerin erhalten, das als chemisch reines Glycerin oder Dynamitglycerin gehandelt wird.

I. Die Vorreinigung.

a) Die Reinigung der Autoklaven-Glycerinwässer. Diese sind im allgemeinen, falls die zu spaltenden Fette sachgemäß vorgereinigt waren, ziemlich rein. Enthalten die Fette von der Vorreinigung her freie Schwefelsäure, so steigt der Aschengehalt natürlich erheblich durch Bildung löslicher Sulfate der fettspaltenden Oxyde. Bei mineralsäurefreien Fetten ist der Aschengehalt des Glycerinwassers außer durch den natürlichen Aschenrückstand des Ansatzwassers noch bedingt durch kolloidale Suspensionen von Metallseifen, u. zw. scheint es, als ob diese Komponente des Aschenrückstandes einen umso höheren Betrag annimmt, je länger die Spaltungsdauer war (vgl. H. DUBOVITZ, *Seifensieder-Ztg.* **1913**, 1223); als Ansatzwasser benutzt man, wie aus obigem hervorgeht, am besten Kondenswasser, um ein möglichst aschenarmes Glycerin zu erhalten. Ferner muß man auch darauf achten, daß die zur Fettspaltung verwendeten Oxyde frei von wasserlöslichen Salzen sind.

Ist die Spaltung mit Magnesia oder Zinkoxyd vorgenommen, so wird zu dem kochenden Glycerinwasser Kalkmilch zugegeben, bis eine bleibende alkalische Reaktion eintritt. Aus dem filtrierten Glycerinwasser werden die Calciumsalze durch Oxalsäure ausgefällt, bis eine filtrierte Probe keinen Niederschlag mehr gibt. Da hierdurch leicht eine saure Reaktion entstehen kann, verwendet man häufig Ammonoxalat. Bei Umsetzung des Ammonsalzes mit dem Calciumsulfat bleibt Ammonsulfat in Lösung. Es wird aber trotzdem angewendet, weil das Ammonsulfat sich beim Veraschen verflüchtigt und nicht als Aschenrückstand erscheint. Zweckmäßiger als die Reinigung mit Oxalsäure ist die Reinigung mit Bariumcarbonat. Nach VERBECK (*Seifensieder-Ztg.* **1921**, 244) werden saure Wässer mit Bariumcarbonat neutralisiert, alkalische Wässer mit Schwefelsäure neutralisiert und nach Filtrieren oder Dekantieren mit Bariumcarbonat gekocht. KASSATKIN (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 1595) empfiehlt, statt des teuren Bariumcarbonats das billigere Calciumcarbonat zu nehmen.

Glycerinwässer, welche aus schlecht vorgereinigten Fetten stammen, enthalten häufig nicht unerhebliche Mengen organischer Verunreinigungen. Besonders trifft dies zu bei Glycerinwässern aus Knochenfett, Tran und ähnlichen geringeren tierischen Fetten, welche meistens einen ziemlich großen Gehalt an albuminoiden Substanzen haben. Zur Reinigung derartiger Glycerinwässer leistet ein kleiner Zusatz von Aluminiumsulfat gute Dienste, dessen Überschuß dann durch etwas Barythydrat entfernt wird. Prinzipiell ist bei der Reinigung der Glycerinwässer zu beachten, daß das zur schließlichen Eindampfung gelangende gereinigte Produkt ganz schwach alkalische Reaktion besitzen soll, da eine sauer reagierende Flüssigkeit die Eindampfapparate angreifen würde. Ferner ist, soweit Mineralsäuren bei der Reinigung zur Verwendung kommen, auf ihre vollständige Arsenfreiheit zu achten, da ein in das Rohglycerin übergehender Arsengehalt sich durch Destillation nicht entfernen läßt, so daß das Destillat für pharmazeutische Zwecke nicht mehr verwendbar ist. Wünscht man ein hellfarbiges Rohglycerin zu erhalten, so wird das Glycerinwasser mit 1–2% Blut- oder einer anderen Entfärbungskohle in einem dampfgeheizten Doppelkessel unter ständigem Rühren $1/2^h$ erhitzt, worauf es nach Filtration durch eine Filterpresse in die Eindampfapparate gelangt. Diese Adsorptionsbleichung wird häufig auch erst ausgeführt, wenn das Glycerinwasser bereits auf 10–12° *Bé* eingedampft ist.

b) Reinigung der Glycerinwässer der TWITCHELL-Spaltung. Die bei der TWITCHELL-Spaltung resultierenden Glycerinwässer sind ziemlich stark sauer. Sie werden mit Kalkwasser neutralisiert, bis sie Lackmuspapier nicht mehr röten. Es folgt dann meist eine Bleichung mit Entfärbungskohle. Legt man auf besonders geringen Aschengehalt Gewicht, so muß man den von der Neutralisation zurückbleibenden Gipsgehalt entfernen. Hierzu wird zunächst zur Niederschlagung der Schwefelsäure Barythydrat zugesetzt und dann der hierbei in Freiheit gesetzte Kalk durch Oxalsäure gefällt.

ZIPSER (Seifenfabrikant **1914**, 467) empfiehlt, unter Zusatz von feingepulvertem Bariumcarbonat zu kochen, bis das Glycerinwasser nur noch schwach saure Reaktion zeigt, welche man durch vorsichtige Zugabe von in Glycerinwasser gelöstem Barythydrat zum Verschwinden bringt. Da das TWITCHELL-Glycerinwasser meist kleine Mengen Sulfofettsäure enthält, so überläßt man es vor der Reinigung einige Stunden der Ruhe, damit die suspendierte Fetttrübung sich an der Oberfläche ansammeln kann, um dort abgeschöpft zu werden.

c) Reinigung der Glycerinwässer der fermentativen Fettspaltung. Das Glycerinwasser der fermentativen Fettspaltung ist verunreinigt durch Schwefelsäure, Mangansulfat, wasserlösliche Fettsäuren und Eiweißstoffe. Man fällt in der Siedehitze durch Kalkmilch, filtriert und erhält so ein Rohglycerin, welches außer einem etwaigen Kalküberschuß noch viel Gips enthält. Diesen entfernt man durch sukzessiven Zusatz von Barythydrat und Oxalsäure.

Kleinere Anlagen, welche nach dem fermentativen Verfahren spalten, pflegen häufig ihre Glycerinwässer nicht selbst fertig einzudampfen, sondern sie nur so weit zu konzentrieren, als in offenen Pfannen möglich ist, ohne Glycerinverluste zu erleiden. Dieses angereicherte Glycerinwasser wird dann in Eisentrommeln versendet. Auch hierbei ist zu beachten, daß das Wasser schwach alkalisch bleiben muß. Es sollen sich bereits Unglücksfälle dadurch ereignet haben, daß infolge Angriffs der Eisentrommeln durch saures Glycerinwasser sich in solchen Trommeln Knallgas bildete, welches bei geeignetem Anlaß explodierte.

d) Glycerinwasser der sauren Spaltung. Bei der direkten Spaltung der Neutralfette durch *konz.* Schwefelsäure erhält man ein Glycerinwasser, welches stark schwefelsauer ist, sehr verunreinigt ist und einen üblen Geruch besitzt. Die Neutralisation erfolgt in derselben Weise wie bei den vorbeschriebenen sauren Glycerinwässern. Die Aufhellung mit Entfärbungskohle liefert nur unbefriedigende Resultate, das erhaltene Rohglycerin wird als Destillationsglycerin bezeichnet, weil es in der Regel ohne nachfolgende Destillation nicht verwendbar ist. Es ist dies einer der Hauptgründe dafür, daß man von der sauren Spaltung fast ganz abgekommen ist.

e) Die Reinigung der glycerinhaltigen Seifenunterlaugen. Die Seifenunterlaugen sind von allen Zwischenprodukten der Glycerindarstellung am schwierigsten zu reinigen. Je nach der Sorgfalt, welche bei der Herstellung der Seifen angewendet wurde, enthalten sie mehr oder weniger große Mengen gelöster Seife, welche besonders dann einen hohen Betrag annehmen, wenn der zu verseifende Ansatz viel Oxyfettsäuren und Harze enthielt, deren Alkalisalze sich nicht quantitativ aussalzen lassen. Außerdem enthalten die Unterlaugen freies Alkali und Alkalicarbonat, ersteres allerdings nur bei unsorgfältigem Arbeiten. Der hauptsächlichste Aschenbestandteil aber ist das Kochsalz, dessen Menge zwischen 8 und 20% schwankt und von der Art des verarbeiteten Fettes abhängig ist (s. Seifen). Außerdem sind in der Unterlauge noch sämtliche Verunreinigungen des verarbeiteten Fettes vorhanden, z. B. Eiweiß und Schleimstoffe, suspendierte mechanische Verunreinigungen u. s. w. Bei einer Bleichung der Seife mit Hydrosulfiten oder Persulfaten finden sich auch Sulfate u. s. w. Die Verunreinigungen der Unterlaugen durch Sulfite, Hyposulfite und sonstige Schwefelverbindungen, welche früher bei der Verwendung von LEBLANC-Rohsoda in der Marseiller Industrie üblich war, kommt heute nicht mehr in Frage.

Die erste Phase der Unterlaugenreinigung vollzieht sich noch im Seifensiedekessel selbst und wird als „Ausstich" bezeichnet. Hierbei wird die Unterlauge, nachdem die darüber befindliche Kernseife abgepumpt ist, mit Fettsäure in einer zur Bindung des freien Alkalis ausreichenden Menge durchgesotten. Die Verwen-

dung von Neutralfett ist unrationell, weil dieses nur mit dem Ätzalkali reagiert und auch mit diesem nur langsam, während es auf das Carbonat nicht einwirkt. Man sticht nicht bis zur völligen Neutralität gegen Phenolphthalein aus, um nicht durch Bildung saurer Seifen unrationell große Fettsäuremengen zu verbrauchen. Man läßt vielmehr noch etwas Natriumcarbonat in der Unterlauge. Die Empirie deutet darauf hin, daß die Löslichkeit von Seife in alkalischer Kochsalzlösung höher ist als in neutraler. Demzufolge ist ein guter Ausstich auch für die Rückgewinnung von gelöster Seife von Belang. Die ausgestochene Unterlauge gelangt in einen verbleiten Bottich und wird dort mittels Schwefelsäure oder Salzsäure so weit neutralisiert, daß die verbleibende Alkalität noch etwa 0,3% Na_2O beträgt.

Die Verwendung von Salzsäure ist vorteilhafter als die von Schwefelsäure, weil das bei der Eindampfung ausfallende Salz in diesem Falle nicht durch Sulfat verunreinigt ist. Soll das Unterlaugensalz weiter verkauft werden, so wird allerdings meist Schwefelsäure verwendet, weil die preußische Steuerbehörde für derartiges Salz einen gewissen Sulfatgehalt als Denaturierung vorschreibt. Die natürlich empfehlenswerte Verwendung von arsenfreier Mineralsäure ist eine Kalkulationsfrage, welche bei vorangehendem, wirklich gutem Ausstich der Unterlauge in günstigem Sinne zu beantworten sein wird. Die noch etwa 0,3% Na_2O enthaltende Flüssigkeit wird nun mit offenem Dampf bis nahezu zum Sieden erhitzt und dann eine möglichst *konz.* Lösung von Aluminiumsulfat zugegeben. Die ganze Masse wird durch den Zusatz der schwefelsauren Tonerde schwach sauer. Man fährt so lange mit dem Tonerdezusatz fort, bis eine filtrierte Probe der Lauge mit dem Reagens keinen Niederschlag mehr gibt. An Stelle von Aluminiumsulfat verwendet VAN RUYMBEKE ein basisches Ferrisulfat, welches er chemisch inkorrekt als „Eisenpersulfat" bezeichnet. Dieses Reagens wirkt in der Weise des „Antidotum arsenici", so daß ein Arsengehalt, welcher durch Verwendung arsenhaltiger Säuren in die Lauge gekommen ist, entfernt wird. Das Eisenpersulfat wird von der chemischen Fabrik SPITZER & WILHELM, Erlaa bei Wien, hergestellt.

Durch die vorbeschriebene Behandlung scheiden sich aus der Lauge die meisten Verunreinigungen, speziell die Metallseifen, ab. Man filtriert sie, nachdem man die Hauptmenge der an die Oberfläche tretenden schleimigen Verunreinigungen abgeschöpft hat, durch die Filterpresse, neutralisiert das Filtrat vorsichtig mit Soda (zulässige Alkalität 0,01%) und filtriert die neutrale Flüssigkeit, welche sich wieder getrübt hat, ein zweites Mal. Bei dieser Filtration setzt man einige Kilogramm aufgeschlämmter Papiermasse zu (aus Cellulosefabriken), welche durch ihre Adsorptionswirkung die Klärung befördert. Das klare Filtrat kann nun zur Eindampfung verwendet werden. Es darf höchstens schwach gelblich gefärbt und soll praktisch eisenfrei sein.

f) Reinigung des Gärungsglycerins. Das bei der Gärung resultierende Glycerinwasser (s. S. 803) enthält ebenso wie die Unterlaugen sehr große Mengen von Salzen. Außerdem ist es sehr stark mit organischen Verbindungen verunreinigt. Zur Entfernung des Sulfits wird die kochende Lösung mit Calciumchloridlösung versetzt. Es scheidet sich das Calciumsulfit aus, während Kochsalz in Lösung geht. Nach dieser Filtration werden die Calciumsalze mit Soda ausgefällt, wieder filtriert und die überschüssige Soda mit Säuren neutralisiert.

Die Reinigung stark verunreinigter Unterlaugen sowie die Reinigung des Gärungsglycerins ist nach den geschilderten Verfahren zwar technisch durchführbar, befriedigt aber durchaus noch nicht vollkommen. Denn das Streben geht dahin, durch eine richtige Vorreinigung aus den Unterlaugen ein Rohglycerin zu gewinnen, das dem Saponifikatglycerin gleichwertig ist. Das ist mit den bisherigen Verfahren nicht zu erreichen. Bei dem Autoklavenglycerin ist zwar eine einwandfreie Reinigung möglich, aber die Vereinfachung und Verbilligung der Methoden läßt auch hier Spielraum für Verbesserungen. Man hat sich daher seit den Achtzigerjahren sehr viel mit diesem Problem befaßt und zahlreiche Verbesserungsvorschläge ausgearbeitet.

In der Übersicht über diese Vorschläge, die hier folgt, werden die älteren Vorschläge, die nicht in die Praxis eingeführt sind, übergangen und nur die wesentlichen neueren Arbeiten angeführt, besonders insoweit sie neue Gesichtspunkte enthalten.

R. BLUM bläst ozonhaltige Luft durch die Lauge, zerstört dadurch die Schwefelverbindungen und verwandelt die Säuren in leichter abscheidbare Oxysäuren (*D. R. P.* 310 045).

Die ELEKTROOSMOSE G. M. B. H. bleicht nach *D. R. P.* 347 154 durch Zugabe von Oxalsäure vor der Ausfällung mit Bariumcarbonat. Nach *D. R. P.* 355 546 wird das Entfärben mit Eisenpulver oder Eisenfeilspänen allein oder in Verbindung mit Oxalsäure vorgenommen. Nach dem *D. R. P.* 323 666 derselben Firma wird die Reinigung und Entfärbung mit Wasserglas bewirkt.

Die BILLWÄRDER SEIFEN- UND GLYCERINFABRIK kocht nach *D. R. P.* 310 606 stark verunreinigte Unterlaugen mit Ätzalkalien bis zur vollständigen Verseifung der Ester und Zerstörung der Stickstoffverbindungen.

Nach dem *D. R. P.* 403 077 (VEREINIGTE CHEM. WERKE, Charlottenburg) erreicht man eine gute Aufhellung von Glycerinwässern durch Erwärmen mit Phosphorsäure oder ihren sauren Salzen.

Die ELEKTROOSMOSE G. M. B. H. hat versucht, die Osmose auch für die Glycerinreinigung zu verwenden. Nach dem neuesten Patent (*D. R. P.* 397 480) soll die Hauptschwierigkeit des Verfahrens, das Mitdiffundieren des Glycerins, dadurch vermieden werden, daß als anodisches Diaphragma Linoxin (mit Leinölfirnis getränktes Wollgewebe) und als kathodisches Diaphragma dicht gewebtes Segeltuch vor die Elektroden gespannt werden.

In dem *D. R. P.* 302 826 haben die VEREINIGTEN CHEM. WERKE, Charlottenburg, einen alten Vorschlag wieder aufgenommen, sehr stark verunreinigtes Glycerin dadurch von den Verunreinigungen zu trennen, daß das Glycerin mit in Wasser unlöslichen Säuren, z. B. Ölsäure, verestert wird.

Bayer hat verschiedene Patente genommen, nach denen Glycerin durch Ausfällen als Bleisalz und Hydrolyse des Bleisalzes gereinigt wird (*D. R. P.* 303 805, 305 174 und 305 175).

LÖFFL gewinnt *konz.* Glycerinlösung dadurch, daß er die Glycerinlösung mit Alkohol versetzt und dann ausfriert. Die alkoholische Lösung wird von den ausgefallenen Eiskrystallen und Salzen abgeschleudert und dann das Glycerin von dem Alkohol durch Destillation getrennt (*D. R. P.* 314 446).

L. SCHMIDT, München, gewinnt nach *D. R. P.* 376 643 ein wasserfreies Glycerin neben Seife, indem er das Fett mit *konz.* Alkali verseift, die verseiften Fette nach einer scharfen Trocknung mahlt und dann das Glycerin mit Lösungsmitteln herauslöst.

Diese kurze Übersicht zeigt, daß die verschiedenartigsten Verfahren auf die Glycerinreinigung angewendet worden sind. Ein Teil der Vorschläge dürfte allerdings an der Kostenfrage scheitern. Die gedrückten Preise des Glycerins verlangen eine sehr scharfe Kalkulation der Reinigungskosten, und es kann nicht damit gerechnet werden, daß ein besonders gut gereinigtes Produkt höhere Preise erzielt.

II. Die Eindampfung der Glycerinwässer.

Da Glycerin bei genügend hoher Konzentration und Temperatur mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so läßt sich seine Eindampfung bis zu der handelsüblichen Dichte von 28–80° *Bé* in offenen Pfannen nicht verlustlos durchführen, sondern man muß Vakuum zu Hilfe nehmen. Die Glycerinwässer der Fettspaltung, bei welchen eine Ausscheidung löslicher Salze während der Eindampfung nicht stattfindet, pflegt man bis zu einer Konzentration von 12° *Bé* in einer offenen Pfanne vorzudampfen, während man die Laugenglycerinwässer von vornherein in einer Vakuumverdampfanlage behandelt, welche in der Regel als Mehrkörperapparat ausgebildet ist.

Die offenen Eindampfpfannen bestehen in der Regel aus Gußeisen mit kupfernen Heizröhren, welche im Interesse besserer Wärmeübertragung angewendet werden. Die direkte Einwalzung der Kupferrohre in die Stirnwände der Pfanne ist zu vermeiden, da auf diese Weise leicht elektrolytische Korrosionen der Rohre auftreten. In Frankreich verwendet man vielfach Pfannen, in welchen mit Rippen versehene, von innen mit Dampf geheizte Trommeln rotieren, die nur zur Hälfte in die Flüssigkeit eintauchen. Durch die Rotation ist der aus der Flüssigkeit herausragende Teil der Trommel dauernd mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt, die auf der großen Heizfläche schnell verdampft. Diese Apparate werden bisweilen auch zur Konzentrierung auf 28° *Bé* verwendet; man arbeitet dann mit Abdampf von $1-1\frac{1}{2}$ *Atm.*, wobei die Verluste 3% nicht übersteigen sollen.

Die verwendeten Vakuumapparate werden sowohl aus Kupfer wie aus Eisen hergestellt. Kleinere Betriebe arbeiten mit einfachen Apparaten; in größeren sind Mehrkörperapparate üblich. Über das Wesen dieser Apparate s. Abdampfen (Bd. I, 1). Man verwendet, wo irgend angängig, Trockenluftpumpen mit Barometerkondensator zur Evakuation.

Für die Eindampfung in Dreikörperapparaten sind folgende Daten (nach P. DINCKELS & SOHN, Mainz) von Interesse, welche an Glycerinwässern von 5° *Bé* beobachtet wurden, u. zw. bei kontinuierlicher Verdampfung. Das Glycerinwasser wird dem ersten Körper in einer Stärke von 5° *Bé* andauernd zugeführt, während aus dem dritten Körper 28grädiges Glycerin abgepumpt wird.

Verdampfkörper	I	II	III
Konzentration, ungefähre	7°	12°	28° *Bé*
Luftleere	5 *cm Hg*	35 *cm Hg*	65 *cm Hg*
Temperatur	98°	81°	53°

Diese kontinuierliche Arbeitsweise wird in der Technik nicht immer angewendet; häufig zieht man vielmehr periodisch Glycerinwasser in den ersten Körper ein, nachdem dessen Inhalt auf die folgenden Körper verteilt ist. Als Endkonzentrationen in den einzelnen Körpern sucht man 7, 12 und 28° *Bé* einzuhalten. Zur schnelleren Erreichung der Endkonzentration beheizt man den dritten Körper zeitweise mit Frischdampf. Neuerdings arbeitet man auch im Gegenstrom, indem man das Glycerinwasser in den dritten Körper einzieht und das vorkonzentrierte Glycerin in die davor liegenden Körper einpumpt. Die Fertigverdampfung geschieht in dem ersten Körper, welcher mit Abdampf unter zeitweiliger Zumischung von Frischdampf beheizt ist.

Die Eindampfung im Vakuum empfiehlt sich nicht nur in Anbetracht zu vermeidender Glycerinverluste, sondern auch im Interesse der Kohlenersparnis. KEUTGEN (Handbuch der Öle und Fette von UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, 2. Aufl., Bd. III, 39) gibt z. B. an, daß zur Erzeugung von 100 *kg* Rohglycerin von 28° *Bé* aus Glycerinwasser von 12% in der offenen Pfanne 120 *kg* Kohle gebraucht werden, im einfachen Vakuum 95 *kg* und im Zweikörperapparat etwa 60–65 *kg*.

Bei der Eindampfung von Unterlaugen scheidet sich mit zunehmender Konzentration der größte Teil des Salzgehalts aus, so daß die Eindampfapparate unter Berücksichtigung dieses Umstandes konstruiert sein müssen. LACH (*Seifensieder-Ztg.* **1913**, 262) dampft Unterlaugen in 2 Etappen ein. Er konzentriert zunächst auf 28° *Bé*, läßt darauf in Vorratsreservoiren abkühlen, wobei sich viel Salz ausscheidet, und dampft dann schließlich auf 33–34° *Bé* fertig ein. Der Kohlenverbrauch bei

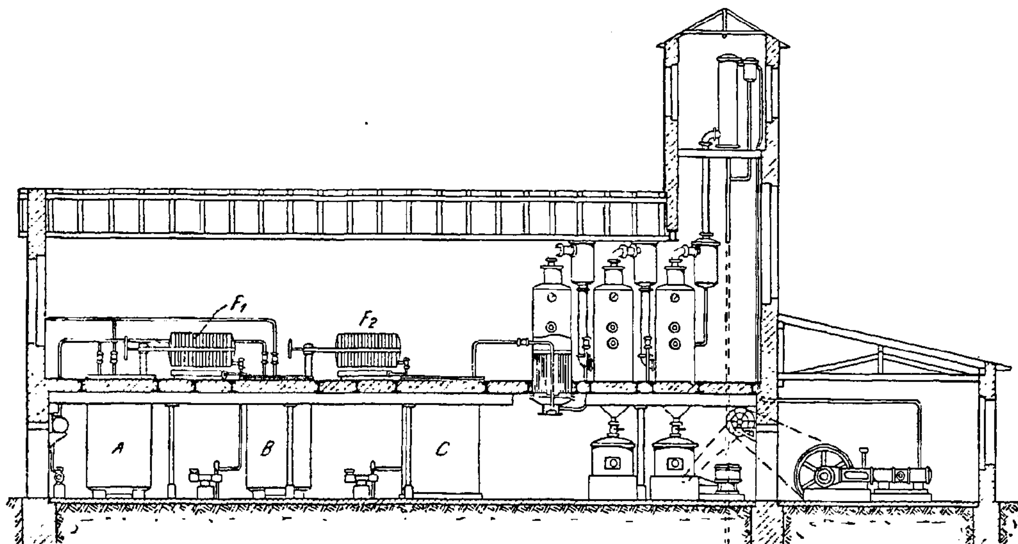


Abb. 394. Unterlaugenverarbeitungsanlage mit Dreikörperapparat von PETER DINCKELS & SOHN, Mainz.

Eindampfung von 1000 *kg* Unterlauge von 7% Glyceringehalt auf Rohglycerin von 80% beträgt nach KEUTGEN (l. c.) im Einkörperapparat etwa 107 *kg*, im Zweikörperapparat etwa 68 *kg* Kohle unter Voraussetzung 7facher Verdampfung im Dampfkessel. KELLNER (DEITE-KELLNER, Das Glycerin) rechnet mit einem Verbrauch von 200–250 *kg* Kohle für Reinigung und Verdampfung auf 100 *kg* 80%iges Glycerin.

Abb. 394 zeigt eine von der Firma PETER DINCKELS & SOHN, Mainz, ausgeführte Anlage zur Verdampfung von Unterlaugen im Dreikörperapparat mit den dazugehörigen 3 Reservoiren *A B C* und Filterpresse für die Vorreinigung der Unterlauge. Charakteristisch für diese Unterlaugeneindampfanlagen sind die unter den Verdampfkörpern befindlichen Salzabscheider, in welche das im Unterteil der Verdampfer abgeschiedene Salz abgelassen wird. Diese Salzabscheider sind als Nutschen eingerichtet und stehen während der Eindampfung mit dem Verdampfkörper in Verbindung. Das Salz fällt auf einen Siebboden. Ist der Abscheider mit Salz gefüllt, was durch ein Schauglas kontrolliert wird, so wird das Ventil zwischen Verdampfer und Salzabscheider geschlossen, und man läßt Luft in den oberen Teil der Nutsche eintreten. Da der untere Teil der letzteren mit dem unter Vakuum stehenden Verdampfer durch ein Rohr verbunden bleibt, drückt der Luftdruck die im Salz befindliche Flüssigkeit durch das Rohr in den Verdampfer zurück. Das Salz wird nunmehr aus der Nutsche entleert, in einer Zentrifuge gewaschen und durch Zentrifugieren trocken und glycerinfrei erhalten. Wenn die Temperatur im Vakuum etwa 120° erreicht hat, ist das Unterlaugenrohglycerin fertig. Es soll 80–84% Glycerin und 9–10% Asche enthalten.

Der Verlust an Glycerin beim Eindampfen von Saponifikatglycerin beträgt nach KEUTGEN im Mittel 2,2%. Der Gesamtverlust bei der Reinigung und Verdampfung ist 5–5,5%. Bei der Aufarbeitung von Unterlaugen entsteht nach VERBECK (*Seifensieder-Ztg.* **1919**, 731) ein Verlust von 10%. Der Verlust bei der Destillation ist hierbei mitgerechnet.

Die Raffination des Rohglycerins. Als Raffination des Glycerins bezeichnet man jene Operationen, welche zwar die chemische Reinheit des Glycerins nicht wesentlich verbessern, dagegen eine beträchtliche Aufhellung der Farbe, unter

Umständen sogar völlige Entfärbung bewirken. Geeignet pflegen für diese Behandlung nur die sog. Saponifikatrohglycerine zu sein, welche durch Spaltung der Fette im Autoklaven nach TWITCHELL oder mittels Ricinusferments erhalten werden.

Die einfachste Art der Raffination besteht in der Erhitzung des Rohglycerins in einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel unter Zusatz von Entfärbungskohle. Je nach dem zu erzielenden Resultat und der Qualität der Entfärbungskohle braucht man 3—15% Pulver. Der Prozeß ist meist in 1^h beendet. Der durch Zurückbleiben von Glycerin in dem Bleichpulver entstehende Glycerinverlust schwankt je nach der Reinheit des Rohglycerins und der anzuwendenden Bleichpulvermenge zwischen 1 und 5%.

Wesentlich wirksamer ist die Raffination in Kohlefiltern. Diese sind in der Regel ziemlich hohe Zylinder, wie sie zur Reinigung von Alkohol in Benutzung sind (Bd. **I**, 727, Abb. 232). Sie werden mit grober Entfärbungskohle gefüllt. Das neutrale oder ganz schwach saure Rohglycerin wird auf etwa 16° *Bé* verdünnt und läuft nun auf die Filter, welche durch einen Dampfdoppelmantel auf etwa 80° erwärmt werden. Die Filterbatterie wird im Gegenstrom durchflossen in der Weise, daß das Glycerin zunächst in den Zylinder eintritt, dessen Kohlenfüllung am ältesten und bereits am stärksten mit Verunreinigung beladen ist. Der zuletzt durchlaufene Zylinder besitzt die frischeste Kohlenfüllung.

Diese wirksamere Art der Raffination hat folgende Nachteile: Größere Anlagekosten und lange Dauer jeder Operation (pro Zylinder etwa 24^h). Schließlich besteht die Notwendigkeit, große Mengen Kohle auszuwaschen, mit Salzsäure und Natronlauge zu reinigen und durch Glühen in Öfen zu regenerieren. Es ist deshalb eine so weitgehende Raffination des Glycerins nicht immer rentabel, zumal wenn man berücksichtigt, daß eine wesentliche chemische Verbesserung damit nicht verbunden ist, bisweilen sogar durch Calciumsalze eine Verschlechterung eintritt.

In diesem Zusammenhange ist ein Verfahren zu erwähnen, welches der *BASF* durch das *D. R. P.* 224394 (1909) geschützt ist. Nach diesem Verfahren werden Glycerine durch Bleichung mit Hydrosulfitpräparaten in ihrer Farbe wesentlich verbessert. In praxi verwendet man das unter dem Namen „Decrolin" bekannte Formaldehydzinksulfoxylat, von welchem man etwa 0,5% vom Glyceringewicht bei 90—100° auf das Glycerin einwirken läßt. Weitere Bleichmittel sind bei der Aufarbeitung der Unterlauge angegeben.

III. Die Destillation des Glycerins.

Eine genügend durchgreifende Reinigung des Glycerins, wie sie speziell für pharmazeutische Zwecke und für die Sprengstoffabrikation unerläßlich ist, läßt sich nur mit Hilfe der Destillation erzielen.

Als Kuriosum sei erwähnt, daß man vor etwa 50 Jahren versuchte, das auf 0° abgekühlte Glycerin durch Krystallisation zu reinigen, indem man es mit einem Glycerinkrystall impfte. Die resultierenden Krystalle wurden durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit. Dieses Verfahren wurde bei SARG & Co., Liesing bei Wien, kurze Zeit ausprobiert, aber bald durch die Destillation ersetzt.

Die direkte Destillation des Glycerins unter gewöhnlichem Luftdruck ist infolge der geringen Dampftension des Glycerins nicht durchführbar. In praxi wird es deshalb stets mit Hilfe eines überhitzten Wasserdampfstroms destilliert. Da nach bekannten Gesetzmäßigkeiten die Destillationstemperatur im Dampfstrom erheblich heruntergesetzt wird, ist es auf diese Weise möglich, bereits bei gewöhnlichem Druck Glycerin zu destillieren. Die Kombination der Destillation im Dampfstrom mit der Anwendung von Vakuum bietet aber so erhebliche Vorteile, daß alle modernen Anlagen mit Vakuum arbeiten. Hierdurch wird erstens die Destillationstemperatur herabgesetzt und gleichzeitig die Zersetzung des Blaseninhalts auf ein Minimum reduziert. Zweitens verläuft die Destillation rascher, und schließlich erhält man die Destillate in höherer Konzentration, da sich im Vakuum leichter eine fraktionierte Kondensation erzielen läßt. Bei einigen Destillationssystemen lassen sich sogar wasserfreie Glycerinfraktionen erhalten.

Im Prinzip sind die Glycerindestillierapparate den Fettsäuredestillationsapparaten sehr ähnlich gebaut. Da unter Fettsäuren (Bd. **V**, 257) und Destillation (Bd. **III**, 598) das Prinzip dieser Apparate bereits eingehend erläutert worden ist, sollen an dieser Stelle nur einige Spezialkonstruktionen von modernen Apparaten besprochen werden.

Die modernen Glycerindestillationsanlagen besitzen im allgemeinen keine direkte Beheizung der Destillierblase mit offenem Feuer. Die Erwärmung wird durch überhitzten Dampf bewirkt, welcher die Blase in einer geschlossenen Schlange durchströmt. Außer dieser geschlossenen Dampfleitung besitzt die Blase eine offene Dampfleitung, durch welche überhitzter Dampf direkt in den Blaseninhalt tritt. Die Kühlung erfolgt durch eine Kombination von Luftkühlung und Wasserkühlung.

Die Abb. 395 zeigt eine moderne Glycerindestillationsanlage der MASCHINENFABRIK GOLZERN-GRIMMA. Sie besteht aus dem Dampfüberhitzer *A*, der Destillationsblase *B*, der Luftkühlbatterie *C*, den Destillatsammlern *D*, dem Röhrenkühler *F*, dem Süßwasserauffanggefäß *E*, dem Süßwasserabschneider *G*, dem Kondensator *H*, der Vakuum-Luftpumpe *I*, dem Fallwasserüberlauf *K*. Sie eignet sich sowohl für die Destillation von handelsüblichen Saponifikatglycerin von 88% Glyceringehalt, als auch für Unterlaugen-Rohglycerin mit 80% Glyceringehalt. Sie liefert bei einmaliger Destillation direkt Dynamitglycerin. Eine wiederholte Destillation und Entfärbung des Destillates ergibt ein wasserhelles Glycerin, welches den Vorschriften des *D. A. B. 6* entspricht. Die angewandte Art der Kühlung in Apparaten, welche nach Art der Dephlegmatorenkolonnen für Alkoholrektifikation konstruiert sind, ist übrigens wohl zuerst von HECKMANN benutzt worden (*D. R. P.* 61547).

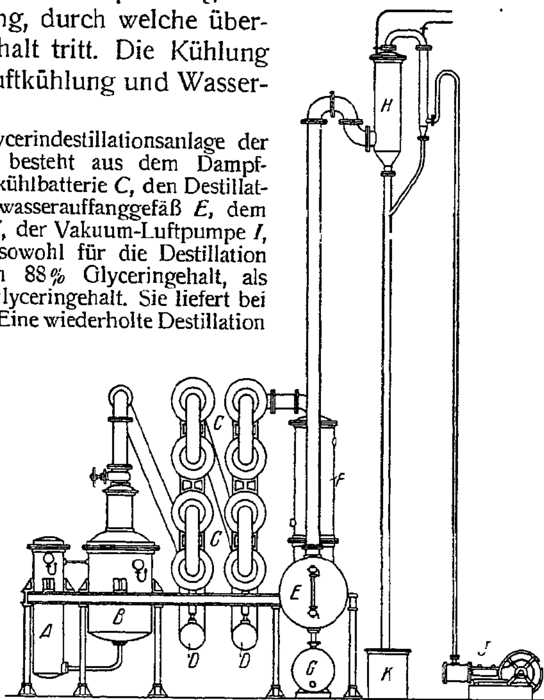


Abb. 395. Apparat zur Destillation des Glycerins im Vakuum der MASCHINENFABRIK GOLZERN-GRIMMA.

Ein anderer bewährter Destillationsapparat wurde von E. BENZ, dem Direktor der MANNHEIMER FETTSÄURE- UND GLYCERINFABRIK G.M.B.H., angegeben. Dieser Apparat (Abb. 396) wird von der Firma PETER DINCKELS & SOHN, Mainz, gebaut.

Er ist ein Zwillingsapparat, welcher in paralleler Anordnung nebeneinander 2 Blasen *A* mit je 3 daran angeschlossenen Kolonnen $D_1 - D_3$ enthält. Die letzten Kolonnen jeder der beiden Reihen sind mit 2 hintereinandergeschalteten, in der Mitte zwischen den Kolonnenreihen angeordneten Kühlern *Cn* und C_1 verbunden, an deren hinteren sich die Vakuumpumpe anschließt. Zwischen den beiden Blasen befindet sich das Vorwärmereservoir *B* für das Rohglycerin. Die Anlage wird mit überhitztem Dampf betrieben, dessen Temperatur etwa 280° beträgt. Zwischen der Blase und der ersten Kolonne befindet sich ein Abscheider *C*, welcher mitgerissenes Rohglycerin zurückhält. Die letzte Kolonne enthält wieder in ihrem oberen Teil einen kleinen Wasserkühler, der mit Warmwasser betrieben wird. Die Blase wird mit überhitztem Dampf mit Hilfe einer geschlossenen Schlange geheizt; außerdem tritt durch eine Abzweigungsleitung offener überhitzter Dampf in die Blase. Der untere Teil der Kondensatoren (Kolonnen) wird durch geschlossene Dampfschlangen beheizt. Hierdurch wird die Gewinnung eines 31° *Bé* starken Kondensats aus den ersten beiden Kolonnen jeder Reihe ermöglicht. Die dritte Kolonne gibt ein etwas schwächeres Kondensat. Der Kohlenverbrauch soll 1 *kg* für jedes Kilogramm destilliertes Glycerin betragen.

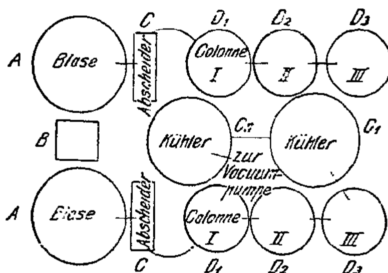


Abb. 396. Schema eines Zwillingsapparates nach BENZ (nach UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, Bd. III).

Die Destillationstemperatur liegt bei der beschriebenen Art der Destillation in der Regel etwas unterhalb 200° (170—190°). Trotzdem muß der verwendete Dampf eine erheblich höhere Temperatur besitzen. Es hängt dies damit zusammen, daß der Dampf beim Austritt aus der Zuleitung in die unter Vakuum stehende Blase expandiert und sich dabei abkühlt. Gleichzeitig wird der Inhalt der Destillierblase durch Kondenswasser verdünnt. Ein weiterer Übelstand der hohen Dampftemperatur besteht darin, daß an der Eintrittsstelle des Dampfes Zersetzungen des Glycerins eintreten, welche Geruch und Farbe des Destillats unvorteilhaft beeinflussen. Diese

Nachteile werden vermieden bei den Verfahren von J. VAN RUYMBEKE und W. F. JOBBINS (*D. R. P.* 86829 [1894]).

Das Prinzip des RUYMBEKEschen Destillationsverfahrens besteht in der Wiederanwärmung des expandierten Dampfes. Zu diesem Zwecke befindet sich das Schlangenrohr, in welchem die Expansion des Dampfes stattfindet, in einem besonderen, vor der Destillationsblase angebrachten Heizkessel. Auf diese Weise kann der Dampf beim Eintritt in das Destillationsgut letzterem keine Wärme entziehen, und die Verlangsamung der Destillation durch Verdünnung des Blaseninhalts mit Kondenswasser wird vermieden. Ferner treten keine lokalen Überhitzungen und damit verbundene Zersetzungen des Destillationsgutes ein, wie sie bei direkter Erhitzung des nicht expandierten Dampfes vorkommen. Die Konstruktion des RUYMBEKEschen Apparats ist aus Abb. 397 ersichtlich.

Abb. 397. RUYMBEKEscher Destillationsapparat.

A bezeichnet das Destilliergefäß mit der Rohrschlange *a*; *b* ist ein ringförmiges, unten gelochtes Rohr, um Wasserdampf in das Destilliergefäß einzuführen. *B* ist ein Kondensator, *C* ein Behälter zur Aufnahme des kondensierten Destillationsproduktes, der an eine Luftpumpe *D* angeschlossen ist. *E* ist ein Heizkessel mit einer inneren Schlange *c* (Expansionsschlange), in welche durch ein Rohr *d* Wasserdampf geleitet wird; dieses Rohr hat entweder einen kleineren Durchmesser als die Schlange oder ist mit einem Hahn versehen, um den Zutritt nach der Expansionsschlange kleiner als den Auslaß machen oder zu diesem in ein bestimmtes Verhältnis setzen zu können, so daß auf diese Weise eine beliebige Verdünnung oder Expansion des eingeleiteten Dampfes erzielt werden kann. *e* ist ein Rohr, welches das obere Ende der Expansionsschlange mit dem Verteilungsrohr *b* verbindet, und *f* ein Rohr, welches den Heizkessel *E* an einen Dampferzeuger anschließt. *g* ist ein Rohr zur Verbindung des Dampferzeugers mit der Heizschlange *a*. Das Rohr *h* dient zur Ableitung des Kondenswassers oder Fortleitung des Dampfes aus der Schlange *a*. h^1 ist ein Abzugrohr für den Heizkessel *E* und dient zum Ablassen des gebildeten Niederschlagwassers.

Das Destillationsverfahren vollzieht sich in folgender Weise: Das zu destillierende Glycerin wird in den Destillierkessel in solcher Menge eingeführt, daß ungefähr $^1/_3$ des Raumes gefüllt ist. Alsdann wird Dampf durch das Rohr *f* in den Heizkessel *E* geleitet, um ihn zu erhitzen. Ebenfalls dem Dampferzeuger entnommener Dampf tritt durch das Rohr *g* in die Schlange *a*, um die Masse zu erwärmen; der frische Dampf hat eine Temperatur, die über dem Siedepunkt des zu destillierenden Glycerins liegt. Um die Destillation zu beschleunigen und den Wärmegrad, bei welchem sie stattfindet, zu erniedrigen, wird durch die Luftpumpe *D* der Destillierkessel evakuiert; darauf wird Dampf durch das Rohr *d* in die Expansionsschlange geleitet. Wegen des größeren Durchmessers dieser Schlange dehnt sich der Dampf schnell aus und erleidet dadurch eine Temperaturerniedrigung. Da jedoch die Expansionsschlange *c* vom Dampf in dem Kessel *E* erwärmt wird, so wird der expandierte Dampf in der Schlange *c* bis etwa zur Temperatur des umgebenden Dampfes wieder erhitzt. Der Heizkessel *E* kann auch expandierten Dampf erhalten, der durch eine Dampfschlange erhitzt wird. Die Wiedererhitzung des expandierten Dampfes kann auch durch einen Dampfmantel oder durch heiße Luft, im Metallbade oder in anderer passender Weise erfolgen. In jedem Falle aber ist es wünschenswert, daß durch die Vorrichtung zur Wiedererwärmung des expandierten Dampfes eine bemerkenswerte Veränderung des Wärmegrades nicht stattfindet. Der Dampf, der auf die angegebene Weise expandiert und wieder erhitzt worden ist, geht durch das Rohr *e* und wird durch das durchlöcherte Verteilungsrohr *b* in die zu destillierende Masse eingeführt, wodurch schnelle Destillation der Masse veranlaßt und das Destillat in den Kondensator *B* überführt wird, wo es kondensiert und darauf in die Vorlage *C* fließt, aus der es entfernt und konzentriert werden kann. Der besondere Vorzug des expandierten und wieder erhitzten Dampfes bei der Destillation besteht darin, daß er nur noch wenig expandiert und also auch nur noch wenig Wärme bindet.

Abb. 398. Multiplexdestillationsanlage für Glycerin.

Vom wärmeökonomischen Standpunkt ist von besonderem Interesse ein von F. J. WOOD herrührendes Verfahren (*D. R. P.* 217 689 [1907]). Durch dieses in Amerika und auch in einer europäischen Anlage ausgeübte Verfahren, welches als Multipeleffektdestillation bezeichnet wird

(D. HOLDE, *Chem.-Ztg.* **1913**, 129), verringert man wesentlich den Kohlenverbrauch dadurch, daß man das Glycerin nur mit einem einzigen Dampfstrom destilliert, der durch eine ganze Batterie von Blasen (Abb. 398, B_{1-6}) und Kondensapparaten (K_{1-6}) geführt wird. Das Glycerin wird zu diesem Zwecke mittels unterhalb der Destillierblasen stehender Zentrifugalpumper, nachdem es durch Kesseldampf aus *D* in den Röhrenerhitzern *E* erwärmt wurde, durch letztere hindurch nach den Destillierblasen gepumpt. In diesen rieselt es heiß in Form eines feinen Sprühregens (entsprechend der Abbildung) dem Wasserdampf entgegen, der vom Wasserverdampfer *WV* kommt, das Glycerin unter Mitwirkung des Vakuums verdampft und mit ihm in die seitlich oberhalb der Destillierblasen angebrachten Heißwasserkondensatoren K_{1-6} übergeht. Die Temperatur dieser Kondensatoren ist mittels Druckregulators so gehalten, daß das Glycerin verflüssigt wird und der Dampf unkondensiert in die nächste Blase *2* eintritt, dort mit dem (wie in *1*) entgegenrieselnden Glycerin den analogen Weg zu Kondensator *2* und Blase *3* macht u. s. w. Das im Kondensator jedesmal verflüssigte Glycerin gibt seine latente Wärme bei der Verflüssigung an das siedende Wasser, mit dem die Glycerindämpfe gekühlt werden, ab. Durch das weitere Abzugrohr (in der Abbildung rechts) ziehen die Wasserdämpfe, die vom verflüssigten Glycerin getrennt sind, zur nächsten Blase. Das gleichmäßige Vakuum im ganzen System wird dadurch erzeugt, daß der Wasserdampf nicht wie bei den älteren Apparaten von oben durch das Glycerin hindurchgepreßt wird, sondern daß das Glycerin durch den Wasserdampf, wie beschrieben, hindurchrieselt. Hierdurch wird ein Rückdruck gegen den Dampfstrom vermieden, und die Wasser- und Glycerindämpfe können sich frei durch das ganze System bewegen.

Nachdem der Wasserdampf sämtliche Kondensatoren passiert hat, geht er, wie die Abbildung zeigt, am Ende der ganzen Batterie in den Kaltwasserkühler *WK*. Bemerkenswert ist noch die weitere Ausnutzung aller Abdämpfe und Abwässer: Die in den Kondensapparaten oberhalb des siedenden Kühlwassers aufsteigenden Dämpfe des letzteren gelangen von sämtlichen Kondensatoren, wie die Abbildung zeigt, in eine oberhalb ihrer liegende Hauptleitung; von dort gehen sie zurück nach unten, teilweise zum Wasserverdampfer *WV*, von dem die Destillierblasen gespeist werden, zum Teil verstärken sie den aus dem ersten, vom Maschinendampf erhitzten Süßwasserverdampfer *S* heraustretenden, zum zweiten Süßwasserverdampfer gehenden Dampfstrom. Die Süßwasserverdampfer empfangen ihre Füllung aus dem noch kleine Glycerinmengen enthaltenden Kondenswasser des letzten, am Ende der ganzen Batterie befindlichen Kaltwasserkühlers.

Ein neuartiger und technisch aussichtsreicher Weg zur Destillation von Glycerin, das sehr viel Salz enthält, wird im *A. P.* 1 626 986 [1922] von S. K. VARNES bzw. im *A. P.* 1 627 040 [1922] von J. W. LAWRIE beschritten. Darnach werden die durch Vergärung von Melasse erhaltenen Maischen, die etwa 3% Glycerin enthalten, erst auf etwa 15 – 18% Glyceringehalt in bekannter Weise eingedampft und dann durch ein Düsensystem bei bestimmten Temperaturen vernebelt, wobei das Glycerin und Wasser verdampft, während die festen Bestandteile zurückbleiben. Das Verfahren hat also eine gewisse Ähnlichkeit mit dem KRAUSE-Trockner (s. Milch und Trockenapparate). Das Verfahren rührt von *Du Pont* und der NATIONAL DISTILLERS her und soll in Amerika ausgeführt werden (vgl. STADLINGER, *Chem.-Ztg.* **1928**, 701; *Chem. Ind.* **1927**, 1333), eine Angabe, die aber zweifelhaft erscheint.

Rückstände der Destillation. Die Beschaffenheit der in der Blase zurückbleibenden Rückstände, die einen immerhin noch verwertbaren Glyceringehalt besitzen, hängt davon ab, wie weit man das Glycerin abtreibt. Unterbricht man die Destillation frühzeitig, so kann man aus dem Blasenrückstand durch Verdünnung mit schwachem Glycerinwasser und Entfernung von Kalk, Eisen und anderen Verunreinigungen durch Behandlung mit Soda und phosphorsaurem Natrium ein geringwertiges Rohglycerin erhalten, dessen Qualität noch durch Behandlung mit Knochenkohle verbessert werden kann. Treibt man das Glycerin weiter ab, so wird der teerartige Rückstand nach Verdünnung mit Bleiessig oder Zinnchlorür und Zink zur Entfernung der Verunreinigungen behandelt. Auch können die teerigen Bestandteile durch starke Mineralsäuren abgeschieden werden. Die überschüssigen Metallsalze werden dann wieder durch Soda und phosphorsaures Natrium entfernt. Die aus Destillationsrückständen erhaltenen Rohglycerine sind stark salzhaltig und unrein, daher sehr minderwertig. Sie können zum Füllen von Gasuhren und in der Textilindustrie verwendet werden.

In modernen Destillationsanlagen wird allerdings das Glycerin meistens so weit abgetrieben, daß der Rückstand eine spröde Masse bildet, welche an feuchter Luft pechartige Beschaffenheit annimmt (Glycerinpech). Diese Rückstände enthalten nur noch wenig freies Glycerin, daneben aber bis zu 25% durch den Destillationsprozeß gebildete Glycerinverbindungen, z. B. Polyglycerine. Ferner sind die Aschenbestandteile des Rohglycerins, Metallseifen und Verteerungsprodukte vorhanden. Der Wert dieser Rückstände richtet sich nach ihrem Gehalt an Glycerin und Polyglycerinen.

Derartige Rückstände werden zur Herstellung von Wichse, zu Isoliermaterialien für Kabel u. s. w. verwendet. Ein Teil dieser Rückstände wird aber auch mit Wasser verdünnt und nach Abscheidung der unnötigen Bestandteile filtriert, um dann den früher genannten Verwendungen zugeführt zu werden. Nach *D. R. P.* 309 862 (BYK-GULDENWERKE) wird das Glycerinpech nach vorherigem Auskochen mit Wasser und Filtration als Bohr- und Kühlmittel benutzt. W. VON SPERL (*D. R. P.* 314 175) benutzt Glycerinpech zum Reinigen gebrauchter Schmieröle. Man rechnet bei der Destillation von Saponifikatglycerin mit etwa 2% Rückstand, bei der Destillation des stark salzhaltigen Laugenglycerins mit bis zu 20% Blasenrückstand[1]. Noch größer waren die Rückstände bei der Destillation des Gärungsrohglycerins. KELLNER (DEITE-KELLNER, Das Glycerin) macht auf Grund von Betriebsergebnissen bei der SCHICHT A. G. darüber folgende Angaben:

100 *kg* Rohglycerin ergaben 45 *kg* Blasenpech und 43 *kg* Dynamitglycerin. Das Blasenpech bestand in der Hauptsache aus Kochsalz, Glaubersalz, Natriumsalzen organischer Säuren und geringen Mengen von Kalk, Magnesia und Eisensalzen.

Die Handelssorten des Glycerins. Sowohl das durch Destillation gereinigte Glycerin wie das Rohglycerin sind Gegenstand des Handels. Zu einer ganzen Reihe von Verwendungen kann das undestillierte Rohglycerin unmittelbar benutzt werden.

Die reinste Handelsqualität wird durch doppelte Destillation erzeugt und als chemisch reines Glycerin (Glycerinum purissimum albissimum) bezeichnet. Es wird hauptsächlich in 2 Stärken gehandelt, u. zw. 30° *Bé* = *spez. Gew.* 1,250 und 28° *Bé* = *spez. Gew.* 1,230. Auch 31grädiges Glycerin (*spez. Gew.* = 1,260) ist Handelsware. Der Aschengehalt pflegt 0,01% nicht erheblich zu übersteigen, der Gehalt an organischen Verunreinigungen nicht über 0,07% zu betragen. Das *D. A. B. 6* fordert von chemisch reinem Glycerin ein *spez. Gew.* von 1,215 – 1,235, Geruchlosigkeit, Neutralität gegen Lackmus, Abwesenheit von Schwermetallen, vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen, Abwesenheit von Acrolein, Schönungsmitteln und Fettsäureestern, Arsenverbindungen, Chlorverbindungen, Oxalsäure und Ammoniak. Dieses chemisch reine Glycerin kommt meist in Glasballons, seltener in verzinkten Eisenfässern oder Blechgefäßen in den Handel.

Glycerinum purum album ist ein etwas weniger reines, aber ebenfalls farb- und geruchloses, einfach destilliertes Glycerin.

Wohl die wichtigste Handelsqualität ist das sog. Dynamitglycerin, welches ebenfalls durch einfache Destillation gewonnen wird. Es darf schwach gelbliche Farbe besitzen. Im übrigen sind die an die Reinheit dieses Produktes gestellten Anforderungen außerordentlich hoch, weil das Vorhandensein gewisser Verunreinigungen zu schweren Gefahren beim Nitrieren führen kann. Maßgebend für die Beurteilung ist der von der DYNAMIT A.-G. VORM. NOBEL & CO., Hamburg, aufgestellte Nobeltest (vgl. auch O. HELLER, Seifenfabrikant **1913**, 29, 53). Hiernach soll das *spez. Gew.* des Dynamitglycerins bei 15,5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, nicht unter 1,262 liegen. Das Glycerin soll gegen Lackmus neutral reagieren, helle Farbe besitzen und bei Erhitzung auf 100° nicht unangenehm riechen. Der Glyceringehalt, nach der Acetinmethode bestimmt, soll wenigstens 98,5%, der Wassergehalt höchstens 1,5% betragen. Der höchste zulässige Aschengehalt ist 0,05%, der höchste zulässige Chlorgehalt, als Chlornatrium berechnet, 0,01%. Das Glycerin darf ferner keine Silberlösung reduzierenden Substanzen und keine nennenswerten Mengen von Estern enthalten. Bei einer unter genau vorgeschriebenen Bedingungen angestellten „Nitrierprobe"[2] soll es 210% des angewendeten Gewichts an Nitroglycerin ergeben. Einen Apparat zur Ausführung der Nitrierprobe hat F. HOFWIMMER angegeben (*Chem.-Ztg.* **1912**, 41).

Von geringerer Bedeutung als die destillierten Glycerine sind die sog. raffinierten Glycerine, welche in früher beschriebener Weise durch einfache Entfärbung von Rohglycerin erhalten werden. Man unterscheidet Ia weißes (Glycerinum depuratum album), IIa gelbliches und gelbes Glycerin. Diese Glycerine werden in Stärken von 28° *Bé* = 1,23, 24° *Bé* = 1,19 und 18° *Bé* = 1,14 *spez. Gew.* gehandelt. Nach Pariser Handelsgebrauch sind die *spez. Gew.* um $^1/_{100}$ Einheit höher. Diese Glycerine sind meistens nicht geruchfrei. Eine beschränkte Verwendung findet das weiße, kalkfreie Glycerin, welches auch keine sonstigen Metallverbindungen enthalten darf, die mit Seife Niederschläge geben. Es wird zur Fabrikation transparenter Seifenfabrikate verwendet.

Die wichtigsten Vertreter der sog. Rohglycerine sind die Saponifikatglycerine und das Laugenglycerin. Die ersteren werden durch Eindampfung der Glycerinwässer der Fettspaltung, die letzteren aus den Unterlaugen der Seifenfabrikation hergestellt. Ein gutes Saponifikatglycerin soll mindestens 28° *Bé* stark sein, wobei 28° *Bé* einem *spez. Gew.* von 1,240 gleichgesetzt wird, während bei raffiniertem und undestilliertem 28° *Bé* 1,230 gleichgesetzt wird. Der Aschengehalt soll maximal 0,5% betragen, der Gehalt an organischen nichtflüchtigen Verunreinigungen nicht über 1%. Der Glyceringehalt beträgt annähernd 90%. Der *Kp* am Rückflußkühler beträgt 138°. Die Farbe ist hellgelb bis braun; das Glycerin ist umso wertvoller, je heller es ist.

Laugenglycerine haben einen hohen Aschengehalt; ihr *spez. Gew.* beträgt etwa 1,3 = 34° *Bé*. Die Menge der organischen Verunreinigungen soll nicht erheblich höher als 3% sein. Die organischen

---

[1] Literatur über Glycerindestillationsrückstände: Seifenfabrikant **1913**, 1192, und Ztschr. d. Öl- und Fettindustrie 1926.

[2] DEITE-KELLNER, Das Glycerin, S. 302.

Verunreinigungen bestehen größtenteils aus harzartigen Stoffen, kleinen Mengen Seife und eiweißartigen Stoffen. O. SACHS (*Seifensieder-Ztg.* 1907, 601) fordert von einem guten Laugenglycerin Klarheit und Durchsichtigkeit, gelbe bis rotbraune Farbe, maximal 9,5% Asche, geringe Alkalität (nach MOORE sind 0,3% Alkali zweckmäßig) und vollkommene Abwesenheit von Sulfiden und Arsenverbindungen. Der Hyposulfitgehalt soll maximal 0,3% betragen; nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser soll das Glycerin 2 h klar bleiben.

Das Gärungsrohglycerin (s. S. 804) (Rohprotol, Rohfermentol) hatte eine Dichte von etwa 1,4 und einen Aschegehalt bis zu 35%. Der Glyceringehalt war nach Ausschaltung des anfangs durch Nebengärung entstehenden Trimethylenglykols 60% (Oxydationswert).

Sehr minderwertig sind die Destillationsrohglycerine, welche in den mit reiner Schwefelsäureverseifung arbeitenden Stearinfabriken durch direkte Spaltung der neutralen Fette mit *konz.* Schwefelsäure und Auswaschen derselben mit Wasser erhalten werden. Sie sind aschenreich und dunkel gefärbt, enthalten 80 – 85% Glycerin, geben mit Bleiessig einen voluminösen Niederschlag und mit Salzsäure eine weißliche Trübung, was gute Saponifikatglycerine nicht tun dürfen. 28° *Bé* starke Ware pflegt bereits bei 128° und darunter zu sieden.

Die minderwertigen Rohglycerine aus Destillationsrückständen wurden bereits weiter oben besprochen.

Verwendung. Glycerin wird außerordentlich vielseitig verwendet. KELLNER (l. c.) erwähnt, daß der Prospekt einer Fabrik aus dem Jahre 1873 60 Verwendungsmöglichkeiten aufzählt. Seither sind natürlich eine große Reihe von Verwendungsarten dazugekommen. Das chemisch reine Glycerin findet ausgedehnte Verwendung in der Pharmazie, wozu es sich wegen seines ausgezeichneten Lösungsvermögens für viele Stoffe besonders eignet, als Cosmeticum gegen aufgesprungene Haut und zur Herstellung von Salben (Unguentum glycerini des *D. A. B.*). Sehr viele Hautcremes und Gelees enthalten Glycerin. Es wird ferner für Zahnpasten, Haarcremes, Toilette- und Schönheitswässer, Enthaarungsmittel und Schminken verwendet. Als Zusatz zu Seifen wird es viel gebraucht, ist aber hier wenig am Platze, da es seine Wirksamkeit naturgemäß erst nach der Waschung entfaltet. Bei der Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln benutzt man vielfach Glycerin. Sein süßer Geschmack, seine Hygroskopizität und seine konservierende Kraft lassen es hierzu besonders geeignet erscheinen. Besonders gute konservierende Eigenschaften hat Boroglycerin, eine Verbindung von Borsäure und Glycerin. Sein Zusatz zum Wein (Scheelisieren) ist gesetzlich verboten. Geringe Quantitäten verbraucht die Fabrikation von Zigaretten-, Schnupf- und Kautabak; es verhindert das Eintrocknen des Tabaks. Große Mengen technischen Glycerins verbraucht die Textilindustrie speziell zu Appreturzwecken. Seiner Kältebeständigkeit wegen verwendet man es zur Füllung von Gasuhren und Automobilkühlern (13 Million. engl. ℔ im Jahre 1926 in Amerika), als Schmier- und Abdichtungsmittel bei Kälte- und Eismaschinen, wozu es auch seiner Schlüpfrigkeit wegen gut geeignet ist. Letztere Eigenschaft wird auch zum Schmieren von Pumpen ausgenutzt, wenn die Verwendung von Mineralöl unstatthaft ist. Seiner Elastizität wegen wird Glycerin zur Füllung hydraulischer Pressen, zur Hemmung des Rücklaufs der Geschütze benutzt. Als Heizbad dient es in Feldküchen. Beträchtliche Mengen Glycerin verbraucht man ferner zur Fabrikation von Buchdruckmassen, plastischen Massen, Glyceringelatine, Kopiertinte, Stempel- und Hektographenfarben. In der Papierindustrie benutzt man es bei der Herstellung von Bunt- und Pergamentpapier; geringfügig ist die Verwendung in der Lederindustrie zum Geschmeidigmachen des Leders und bei der Chromfärbung des Leders, in der Hut- und Filzfabrikation, zur Herstellung von Bleioxydkitten (Glycerinkitt, Säurekitt) u. a. m. In der Gummiindustrie dient Glycerin zum Einschmieren der Formen. Die Lackindustrie gebraucht es als Zusatz für besondere Firnisse. Es dient ferner für die Herstellung von künstlichem Kork, als Schmiermittel in der Seidenspinnerei, für Kapseln aus Cellulosehydrat (Bd. III, 160), u. s. w., zur Herstellung von Glyptal, einem Kunstharz, s. d., aus Glycerin und Phthalsäure u. s. w.

Seiner konservierenden Eigenschaften wegen benutzt man Glycerin zur Aufbewahrung anatomischer Präparate, zum Konservieren von Tierhäuten, Pelzwerk und Pflanzenteilen, seiner Lösungskraft wegen zum Extrahieren von Organen, zu Duftstoffen. Ganz minderwertige Sorten dienen zur Fabrikation von Schuhwichse.

Von Verbindungen des Glycerins ist die wichtigste das Nitroglycerin (Bd. IV, 753), zu dessen Gewinnung wohl die größte Menge Glycerin verbraucht wird. Technisch wichtig sind ferner das Acetin, auch Diäthylin genannt (Bd. I, 105), und die Chlorhydrine (Bd. III, 319), die als Lösungsmittel, das erstere besonders in der Kattundruckerei, in großen Mengen verbraucht werden. Kleinere Mengen von Glycerin werden zur Darstellung von Heilmitteln (Glycerinphosphaten, Glykosal) und Farbstoffen, wie Alizarinblau (Bd. I, 206), Benzanthron (Bd. II, 216), gebraucht. Durch Vergärung von Glycerin mit bestimmten Bakterienarten erhält man in vorzüglicher Ausbeute (81%) Dioxyaceton, $HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ (*E. P.* 269950 der *I. G.*). Dioxyaceton wird neuerdings auf diesem Wege technisch hergestellt. Eine sehr ausführliche Abhandlung über die Anwendung des Glycerins findet sich in Chemistry and Ind. **1928**, 1073.

In der Zeit der großen Glycerinverknappung während des Krieges hat man eine Reihe von Glycerinersatzmitteln eingeführt (s. d. Bd. V, 821). Ein sehr ernsthafter Konkurrent des Glycerins ist das Glykol (Bd. I, 754).

Analytisches. Der qualitative Nachweis des Glycerins erfolgt meistens durch die Bildung von Acrolein beim raschen Erhitzen des Glycerins, welche besonders in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Kaliumbisulfat, eintritt. Das Acrolein ist ohne weiteres durch seinen stechenden Geruch zu erkennen. Über seine Identifizierung durch das acrylsaure Silbersalz vgl. OECHSNER DE CONINCK, *Chem. Ztrlbl.* **1912**. II, 1989. Zur Erkennung kleiner Mengen von Glycerin in Abwässern u. s. w. führt man es nach G. DENIGÈS durch Erwärmen mit Bromwasser in Dioxyaceton über, welches durch eine intensiv grüne Färbung, die es beim Erhitzen mit alkoholischer β-Naphthollösung und Schwefelsäure gibt, nachgewiesen wird. Über die Unterscheidung von Glycerin und Glykol, das jetzt als Glycerinersatz im Handel ist, vgl. H. WOLFF (*Chem.-Ztg.* **41**, 608 [1917]). Eine Reihe anderer Farbenreaktionen gibt G. DENIGÈS, *Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 946, 1042, 1269; **1909**, II, 1898.

Quantitative Bestimmung des Glycerins. Zur Bestimmung des Glyceringehalts wässeriger Lösungen von chemisch reinem Glycerin bedient man sich mit Vorteil physikalischer Methoden, gewöhnlich der Bestimmung der Dichte. Es kann hier auf die Tabellen über die Dichte von Glycerinlösung in den einschlägigen Spezialwerken und im Chemikerkalender verwiesen werden. Auch die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens mit Hilfe des ABBEschen Refraktometers wird zu Hilfe genommen, wenn die verfügbare Menge der Analysensubstanz zur Bestimmung des *spez. Gew.* nicht ausreicht.

In Rohglycerin kann nur die chemische Bestimmung des Glycerins zum Resultat führen. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen hat sich das Verfahren von ZEISL-FANTO bewährt, dessen Ausführung jedoch für technische Zwecke zu teuer ist. Es beruht auf Überführung des Glycerins in Isopropyljodid (s. UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, Handbuch der Öle und Fette, II. Aufl., Bd. III, S. 153; ferner WILLSTÄTTER und MADINAVEITIA, *B.* **45**, 2825 [1912]). Technisch gebräuchlich sind nur das sog. Acetinverfahren und das Bichromatverfahren, für deren Ausführung im Jahre 1911 durch internationale Vereinbarung Standardmethoden festgesetzt wurden. (Ausführliche Mitteilung der internationalen Standardmethoden s. DEITE-KELLNER, Glycerin. S. 347 ff.).

Das ursprünglich von BENEDIKT und KANTOR ausgearbeitete Acetinverfahren ist nur auf *konz.* Glycerine anwendbar. Es beruht auf der Veresterung des Glycerins mit Essigsäure und Bestimmung der Alkalimenge, welche zur Verseifung des gebildeten Triacetins erforderlich ist. Trotzdem dieses Verfahren für *konz.* Glycerine international angenommen worden ist, ist es doch mit großen Mängeln behaftet und kann nach den Ergebnissen kritischer Untersuchungen nicht empfohlen werden (vgl. TORTELLI und CECCHERELLI, *Chem.-Ztg.* **37**, 1505, 1574 [1913]; **38**, 3, 28, 46 [1914]). Für die Ausführung des Verfahrens sei daher auf die Spezialliteratur verwiesen (UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, l. c. Bd. I, 252; Bd III, II. Aufl., 151; Seifenfabrikant **1911**, 449).

Von allgemeiner Brauchbarkeit ist dagegen das Bichromatverfahren, welches auf der Oxydation des von Verunreinigungen möglichst befreiten Glycerins mit Bichromatmischung beruht. Man verdünnt 20 *g* Glycerin auf 250 cm^3, versetzt 25 cm^3 der Lösung zur Entfernung von Chlorverbindungen mit Silbercarbonat, fällt sonstige Verunreinigungen (Seifen, Harze u. s. w.) mit etwa 5 cm^3 Bleiessiglösung aus, verdünnt auf 100 cm^3 und gibt noch 0,15 cm^3 Wasser hinzu, um das Volumen des Niederschlags zu kompensieren. 25 cm^3 der klar filtrierten Flüssigkeit versetzt man mit 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), um etwas gelöstes Blei auszufällen; dann gibt man 3,7282 *g* Kaliumbichromat, das man mit 25 cm^3 Wasser herabspült, und 50 cm^3 50volumprozentige Schwefelsäure hinzu, erwärmt etwa 2^h im kochenden Wasserbade und fügt nach dem Erkalten einen geringen Überschuß von Ferroammonsulfat zur Lösung. Schließlich titriert man dessen Überschuß mit verdünnter Bichromatlösung. Aus der Menge Bichromat, welche reduziert wurde, berechnet man den Prozentgehalt an Glycerin. 1 *g* Bichromat entspricht 0,13411 *g* Glycerin.

Internationale Vorschrift zur Berechnung des wirklichen Glyceringehalts.

1. Man bestimmt den scheinbaren Prozentgehalt des Musters an Glycerin mittels des Acetinverfahrens. Sollte das Glycerinmuster acetylierbare Verunreinigungen enthalten, so sind diese im Resultat eingeschlossen. 2. Man bestimmt den Gesamtrückstand bei 160°. 3. Man bestimmt den Acetinwert des Rückstands unter 2, auf Glycerin bezogen. 4. Man subtrahiert das unter 3 erhaltene Resultat von dem unter 1 erhaltenen Prozentgehalt und gibt diese so korrigierte Zahl als Glyceringehalt an. Wenn flüchtige acetylierbare Verunreinigungen vorhanden waren, so sind sie in dieser Zahl enthalten.

Erfahrungsgemäß hat sich gezeigt, daß in einem guten Rohglycerin die Summe von Wasser, Gesamtrückstand bei 160° und korrigiertem Glyceringehalte innerhalb einer Fehlergrenze von 0,5% ist. Ferner stimmt bei solchen Rohglycerinen das Bichromatresultat mit dem korrigierten Acetinresultate bis auf 1% überein

Sollten größere Differenzen gefunden werden, so sind Verunreinigungen, wie Polyglycerine oder Trimethylenglykol, vorhanden. Trimethylenglykol ist flüchtiger als Glycerin, es läßt sich daher durch fraktionierte Destillation isolieren. Eine annähernde Bestimmung der vorhandenen Menge Trimethylenglykol erhält man aus der Differenz der Acetin- und Bichromatuntersuchungsergebnisse solcher Destillate. Weiteres über Trimethylenglykol enthaltende Glycerine teilen HENKEL & CIE. mit (Seifenfabrikant **1916**, 769).

Sofern die Anwendung der internationalen Standardmethode nicht ausdrücklich vorgeschrieben ist, ist wesentlich empfehlenswerter die Bichromatmethode nach STEINFELS, bei welcher an Stelle der Titration des Bichromats durch Ferrosalz mit ihrer unangenehmen Tüpfelprobe die jodometrische Bestimmung mit Thiosulfat erfolgt. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man das überschüssige Bichromat durch Kaliumjodid in saurer Lösung reduziert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indicator zurücktitriert. Hinsichtlich der Einzelheiten der Ausführung vgl. UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, Handbuch der Öle und Fette, Bd. III, 2. Aufl., 151, ferner *Seifensieder-Ztg.* **1914**, 1194, 1257.

Gehalt der Rohglycerine an Fremdstoffen. Die Rohglycerine des Handels enthalten größere Mengen von Verunreinigungen. Besonders ist der Aschengehalt der Unterlaugenglycerine erheblich. Bei der internationalen Standardmethode zur Bestimmung der Asche werden 2–5 *g* des Glycerinmusters in einer Platinschale abgewogen und das Glycerin über einem leuchtenden ARGAND-Brenner oder einer ähnlichen Wärmequelle mit niedriger Flammentemperatur abgeraucht. Die Temperatur muß möglichst niedrig gehalten werden, um Verflüchtigung und Bildung von Sulfiden zu vermeiden. Wenn die Masse so weit verkohlt ist, daß keine Wasser färbenden, löslichen, organischen Substanzen mehr vorhanden sind, wird mit heißem, destilliertem Wasser extrahiert, filtriert und gewaschen. Rückstand und Filter verascht man in der Platinschale. Filtrat und Waschwasser werden dann in dieselbe Schale gegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und so vorsichtig geglüht, daß die Masse nicht ins Schmelzen kommt. Den gewogenen Rückstand löst man im Wasser auf und titriert das Gesamtalkali entweder in der Kälte gegen Methylorange oder in der Siedehitze gegen Lackmus.

Für die Bestimmung der organischen Verunreinigungen wird eine gewogene Probe in einer Platinschale bei etwa 160° abgedampft, nachdem man ihr, um einen Verlust an organischer Säure zu vermeiden, schwache Alkalität verliehen hat. Die internationale Standardmethode macht für die Ausführung dieser Bestimmung äußerst detaillierte Angaben.

Das Vorhandensein flüchtiger Fettsäuren im Glycerin erkennt man am Auftreten des Fruchtestergeruchs, wenn man eine Probe mit etwas Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt. Aldehyde, speziell Acrolein, werden mittels fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen. Auch deutet die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung ev. auf ihr Vorhandensein hin.

Die verschiedenen anorganischen Verunreinigungen werden nach den üblichen Methoden nachgewiesen (vgl. UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, Bd. III, 2. Aufl., 157). Soweit sie nicht flüchtig sind, weist man sie in der Regel in der salzsauren Auflösung der Asche nach.

Von erheblicher Bedeutung ist der Nachweis eines Arsengehalts des Glycerins, da es, wenn es zu pharmazeutischen Zwecken oder bei der Bereitung von Genußmitteln verwendet werden soll, kein Arsen enthalten darf. Auch Dynamitglycerin darf höchstens minimale Spuren davon enthalten. Da das Arsen infolge seiner Flüchtigkeit bei der Destillation des Glycerins in das gereinigte Produkt mit übergeht, muß auch von Rohglycerinen Arsenfreiheit verlangt werden. In einfacher Weise wird ein Arsengehalt durch die GUTZEITsche Reaktion nachgewiesen. Diese wird folgendermaßen ausgeführt: 2 cm^3 werden in einem Reagenzrohr mit 3 cm^3 offizineller Salzsäure (*spez. Gew.* 1,062) und einem Stückchen Zinn versetzt. In dem oberen Teile des Rohres setzt man einen mit Bleiessig angefeuchteten Wolle- oder Filtrierpapierpfropfen lose ein und bedeckt die Öffnung des Reagensglases mit einem Stückchen Filtrierpapier, das man mit 1 oder 2 Tropfen einer 50%igen Silbernitratlösung befeuchtet hat. Nach 10' darf kein gelber Fleck sichtbar sein. Statt durch mit Bleiessig befeuchtete Baumwollpfropfen den Schwefelwasserstoff zu absorbieren, kann man auch etwa vorhandene Sulfide mit wenig Wasserstoffsuperoxyd oxydieren. Der Überschuß des Oxydationsmittels ist vor Ausführung der Reaktion zu zerstören.

Probedestillation der Rohglycerine. Neben der chemischen Analyse pflegt man im Betriebe häufig an kleineren Glycerinmengen im Laboratorium das Verhalten der Ware bei der Destillation zu prüfen. Eine solche Probedestillation im kleinen gibt einen Anhalt für die zu erwartenden Betriebsausbeuten und für die Qualität der erzielbaren Destillate. Laboratoriumsapparate zur Probedestillation haben JAFFÉ und HELLER angegeben. Die Destillation erfolgt im Luftstrome oder in einem Strome von Abgasen einer brennenden Leuchtgasflamme oder Wasserstoffflamme. Eine praktische Vorprobe, welche über die Menge des zu erwartenden Destillationsrückstands einigen Aufschluß gibt, ist schließlich die von LACH (*Seifensieder-Ztg.* **1913**, 194) empfohlene Verkokungsprobe durch Abbrennen in einer Platinschale, welche speziell bei Laugenrohglycerinen angewendet wird.

Die bei der Prüfung von Dynamitglycerin übliche Nitrierprobe ist bereits weiter oben erwähnt worden.

Wirtschaftliches[1]. Die Weltproduktion an Glycerin ist im letzten Vierteljahrhundert ganz außerordentlich gewachsen. Während man im Jahre 1889 die Weltproduktion an Glycerin auf ungefähr 20 000 *t* schätzte, erreichte sie vor dem Kriege in den einzelnen Jahren 60 000–80 000 *t*. Für

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.

die neueste Zeit ist sie auf 100 000—105 000 *t* jährlich berechnet worden; diese starke Steigerung hängt zusammen mit der fortschreitenden Anwendung von Fettspaltungsverfahren in der Seifenfabrikation. An der Weltproduktion von raffiniertem Glycerin sind die Vereinigten Staaten von Amerika allein mit etwa der Hälfte beteiligt: 44 400 *t* (1925), 51 200 *t* (1926), 48 800 *t* (1927) und 28 200 *t* (1. Halbjahr 1929). Die derzeitige deutsche Jahresproduktion wird auf etwa 10 000 *t* berechnet und die französische auf 10 000 *t* Rohglycerin geschätzt, von dem aber nur etwa die Hälfte von Frankreich selbst raffiniert wird. In Italien wurden an raffiniertem Glycerin hergestellt 1835 *t* (1925), 1960 *t* (1926), 1680 *t* (1927).

Der Hauptverbraucher für Glycerin sind die Vereinigten Staaten, doch reicht die amerikanische Produktion von Rohglycerin mit 46 900 *t* (1925), 52 800 *t* (1926), 55 700 *t* (1927) und 31 700 *t* (1. Halbjahr 1929) zur Herstellung von raffiniertem Glycerin nicht aus; es wurden daher in die Vereinigten Staaten eingeführt an Rohglycerin 12 500 *t* (1926), 6700 *t* (1927), 2100 *t* (1928) und 6400 *t* (Januar bis November 1929), außerdem an Reinglycerin 4900 *t* (1926), 3 800 *t* (1927), 1900 *t* (1928) und 1450 *t* (Januar bis November 1929). Die amerikanische Glycerinausfuhr ist unbedeutend.

Auch im deutschen Außenhandel spielt Glycerin eine nicht unbedeutende Rolle. Die nachfolgenden Zahlen veranschaulichen die deutsche Einfuhr und Ausfuhr sowohl von Rohglycerin als auch von reinem Glycerin. Aus den Zahlen wird ersichtlich, daß der Einfuhrüberschuß an Rohglycerin zum größten Teile durch den Ausfuhrüberschuß an reinem Glycerin in neuerer Zeit kompensiert wird.

	Rohglycerin		Reinglycerin	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1910	46 853 *dz*	16 878 *dz*	9 139 *dz*	25 963 *dz*
1913	53 742 „	22 370 „	11 074 „	39 373 „
1924	16 190 „	3 130 „	1 740 „	4 910 „
1927	30 544 „	18 866 „	2 788 „	49 251 „
1928	39 675 „	24 428 „	1 523 „	44 238 „
1929	30 626 „	11 969 „	1 170 „	42 078 „

Für die Preisstellung des Glycerins war bis zum Sommer 1914 die Pariser Notierung maßgebend. Der Glycerinpreis war im Laufe der Jahre bedeutenden Schwankungen ausgesetzt. Es bewegt sich der Preis für Saponifikatrohglycerin im allgemeinen zwischen 80—150 Fr., überschritt letzteren Preis aber auch bisweilen erheblich, z. B. im Jahre 1910/11, wo er bis auf 210 Fr. stieg. Nach dem Kriege waren die Preise erheblichen Schwankungen unterworfen. Seit dem Jahre 1927 ist eine außerordentlich starke Baisse eingetreten. Während Ende 1926 100 *kg* doppelt destilliertes Glycerin 235 M. kosteten, wurde Ende 1928 dieselbe Qualität mit 85—90 M. notiert. Die Gründe sind in der gestiegenen Produktion und geringen Aufnahmefähigkeit der Vereinigten Staaten von Nordamerika zu suchen. Zweifellos hat sich in letzter Zeit auch die Konkurrenz des Glykols bemerkbar gemacht. Nach Tariff Readjustement 1929 sind in Amerika 1925 2,2 Million. lbs., 1926 5,7 Million. lbs. und 1927 11,7 Million. lbs. Glykol produziert worden. (Näheres s. STADLINGERS Tagesfragen über Glycerin im Seifenkalender 1929 und *Chem.-Ztg.* 1928, Nr. 71).

Hinsichtlich der in den letzten Jahren wiederholt aufgenommenen Versuche, Glycerin auf dem Gärungswege zu gewinnen, dürften folgende Angaben der deutschen Gärungsglycerinerzeugung während des Weltkrieges von Interesse sein: Es wurden bis Kriegsende 18 000 *t* Dynamitglycerin aus Rohprotol hergestellt, zu dem insgesamt 128 000 *t* Zucker und 232 000 *t* Schlempe verarbeitet wurden. (Näheres s. in „Ausgewählte Kapitel aus der chemisch-industriellen Wirtschaftspolitik 1877—1927“.)

Literatur: F. GOLDSCHMIDT, Unterlaugenverarbeitung. UBBELOHDE-GOLDSCHMIDTs Handbuch der Öle und Fette, Bd. III, 2. Aufl. 1929. — BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette und Wachsarten. 5. Aufl. Berlin 1908. — FELD und VORSTMAN, Die Gewinnung des Glycerins. 5. Aufl., Benndorf a. Rh. 1925. — LACH, Die Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Halle a. S. 1907. — W. LANDSBERGER, Technologie und Analyse des Glycerins. UBBELOHDE-GOLDSCHMIDTs Handbuch der Öle und Fette, Bd. III, 2. Aufl. 1929 — C. DEITE und J. KELLNER, Das Glycerin. Berlin 1923. — JAMES W. LAWRIE, Glycerol and the Glycols. New York 1928. *P. Dangschat (Franz Goldschmidt †).*

Glycerinacetate, Acetine (Bd. I, 105). Während früher ausschließlich technisches „Acetin“, d. i. ein Gemisch von viel Mono- und Di- neben wenig Triacetin, in der Technik gebraucht wurde, haben neuerdings auch die einzelnen Glycerinacetate Verwendung gefunden.

Glycerinmonoacetat, Monoacetin. Reines Glycerin-α-monoacetat, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, von E. FISCHER und E. PFÄHLER (*B.* 53, 1612 [1920]) aus Acetonglycerin,

$$\begin{array}{l} HO \cdot CH_2 \cdot CH\text{———}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\quad O \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \end{array}$$

durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin und nachfolgende Abspaltung des Acetons erhalten, siedet bei 103° unter 0,4 *mm* Druck. Es findet keine Verwendung.

Von dem gewöhnlichen Monoacetin weiß man noch nicht, ob es Glycerin-α-monoacetat oder Glycerin-β-acetat, $(HO \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, oder ein Gemisch beider Ester ist. Es bildet eine farblose, dicke, sehr hygroskopische Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei Gegenwart von Wasser ziemlich wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol. Kp_{60} 189—191°; D_4^{25} 1,19846.

Technisches Monoacetin der *I. G.* ist eine ölige, helle Flüssigkeit, die noch unbestimmte Mengen von Diacetin enthält. Kp_{10}: 145—155°; D^{15} 1,195—1,205. Verseifungszahl etwa 480; sehr leicht löslich in Sprit, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Estern, Wasser, sehr wenig löslich in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Beim Erhitzen von Monoacetin mit Oxalsäure und etwas Salmiak erhält man Allylformiat und Allylacetat (*Schering, D. R. P.* 263 456).

Man stellt Monoacetin durch Kochen von Glycerin mit Eisessig her, wobei, je nach der Länge des Erhitzens, mehr oder weniger viel Di- und Triacetin gleichzeitig gebildet werden (vgl. A. C. GEITEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] 55, 421 [1897]). Aus molekularen Mengen von Glycerin und Essigsäure soll man bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid praktisch quantitative Ausbeuten erzielen (H. A. SCHUETTE und P. PEN TIEH SAH, *Journ. Amer. chem. Soc.* 48, 3161 [1926]). Bemerkt sei noch, daß man auch durch Erhitzen von Triacetin (s. u.) mit der gleichen Menge Glycerin auf 200° Monoacetin erhalten kann (*Knoll, D. R. P.* 122 145).

Glycerindiacetate, Diacetine. Das reine Glycerin-α-β-diacetat, $HO\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, Kp_{12} 140—142°, wurde von R. WEGSCHEIDER und F. ZMERZLIKAR (*Monatsh. Chem.* 34, 1067 [1913]) auf nicht einfachem Wege gewonnen und einmal auch als Hauptbestandteil eines käuflichen Diacetins gefunden. Im wesentlichen besteht aber letzteres, wie wohl alles aus Glycerin und seinen Derivaten gewonnene Diacetin, aus Glycerin-α-α'-diacetat, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Das gewöhnliche Diacetin ist eine farblose, wenig hygroskopische Flüssigkeit. Kp_{760} 259—261°; Kp_{40} 172—174°; Kp_{12} 149°; $Kp_{0,003-0,05}$ 87—93°; D^{15}_{15} 1,1788. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, noch schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Handelsprodukt der *I. G.* enthält geringe Mengen Mono- und Triacetat. Es hat den Kp_{10} 145—155°; D^{15} 1,185—1,195°; F_p 140—145°; Verseifungszahl etwa 630; ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, leicht löslich in Wasser, Sprit, aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, Estern u. s. w. Beim Erhitzen mit Ameisensäure, Oxalsäure und etwas Salmiak liefert Diacetin Allylformiat und Allylacetat (*Schering, D. R. P.* 263 456).

Man gewinnt Diacetin durch langes Kochen von Glycerin mit Eisessig (E. SEELIG, *B.* 24, 3466 [1891]; C. A. GEITEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] 55, 421 [1897]; R. WEGSCHEIDER und F. ZMERZLIKAR, *Monatsh. Chem.* 34, 1066 [1913]). Ein Zusatz von Toluol, der das abgespaltene Wasser mit sich reißt, wird von A. WAHL (*Bull. Soc. chim. France* [4] 37, 713 [1925]) empfohlen. Ferner entsteht Diacetin aus Glycerin mit Essigsäureanhydrid, aus α-α'-Dichlorhydrin mit Natriumacetat bei 150° (R. WEGSCHEIDER und F. ZMERZLIKAR, *Monatsh. Chem.* 34, 1081 [1913]), aus Epichlorhydrin mit wasserfreiem Kaliumacetat (P. A. LEVENE und A. WALTI, Journ. biol. Chemistry 77, 685 [1928]). Am zweckmäßigsten stellt man es nach GEITEL (a. a. O.) dar. Man kocht 200 Tl. Glycerin mit 500 Tl. Eisessig 8^h, destilliert im Vakuum (20 *mm*) 150 Tl. Essigsäure ab, ersetzt sie durch 150 Tl. Eisessig, kocht wieder 16^h lang und destilliert erneut 125 Tl. Essigsäure ab. Dann fraktioniert man den Rückstand im Vakuum. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ. Doch ist die Entfernung von gleichzeitig gebildetem Triacetin mühsam, so daß man bei der Darstellung im großen darauf verzichtet.

Glycerintriacetat, Triacetin, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, ist das wichtigste Acetin. Farblose, dicke Flüssigkeit. Kp_{760} 258—259°; Kp_{130} 200°; Kp_{40} 172°; D^{25}_4 1,1562; D^{15}_{15} 1,1606; wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Das technische Produkt der *I. G.* hat Kp_{10} 145—155°; D^{15} 1,155—1,165 F_p 130—125°; Verseifungszahl 690—710; sehr leicht löslich in Sprit, aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, Estern, unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Darstellung aus Glycerin und Eisessig liefert nach dem bei Diacetin angegebenen Verfahren ein Gemisch mit Triacetin, das mühsam zu trennen ist (C. A. GEITEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] 55, 420 [1897]). Glatter verläuft der Prozeß mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Kaliumbisulfat (C. BÖTTINGER, *A.* **263**, 359 [1891]) oder Zinkchlorid (W. H. PERKIN und J. L. SIMONSEN, *Journ. chem. Soc. London* 87, 858 [1905]). Beim Kochen von 1 *Mol.* Glycerin mit 12 *Mol.* Eisessig und 1% Schwefelsäure beträgt die Ausbeute 100% des angewandten Glycerins (J. B. SENDERENS und J. ABOULENC, *Compt. rend. Acad. Sciences* **158**, 581 [1914]). Auch durch Kochen von Diacetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kann man die Verbindung darstellen (E. SEELIG, *B.* **24**, 3467 [1891]).

Im großen hat sich folgendes Verfahren bewährt. In einem emaillierten, mit Rückflußkühler versehenen Kessel erwärmt man 300—330 Tl. Essigsäureanhydrid (90—97%ig) auf 100°, stellt dann die Heizung ab und läßt unter stetem Rühren 92 Tl. 98,5—99,5%iges Glycerin zufließen. Die Temperatur steigt auf 130—135° und bleibt bei flottem Zulauf des Glycerins dabei stehen. Schließlich destilliert man bei gewöhnlichem Druck die Essigsäure und bei vermindertem Druck das Triacetin ab. Ausbeute 195—205 Tl., d. s. 90—95% der Theorie (*Bayer, D. R. P.* 347 897 [1919]; vgl. SIN-ITI-KAWAI, Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **3**, 275; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3144). Die angegebene Arbeitsweise ist notwendig, weil sich Glycerin und Essigsäureanhydrid nicht mischen und deshalb beim Erhitzen größerer Mengen explosionsartig miteinander reagieren würden. M. SONN (*D. R. P.* 425 611 [1924]) vermeidet die Verwendung von Essigsäureanhydrid und geht von Eisessig aus. Er braucht aber Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel, was das Verfahren kompliziert. Er leitet in ein Gemisch von 150 Tl. Glycerin, 250 Tl. Natriumacetat und 180 Tl. Eisessig bei 100—110° trockenen Chlorwasserstoff ein, saugt vom abgeschiedenen Chlornatrium ab und wäscht mit Eisessig nach. Bei der nachfolgenden Fraktionierung erhält er 182 Tl. Triacetin. Das Verfahren ist dem von *Bayer* nicht ebenbürtig.

Verwendung der Acetine. Sie sind gute Lösungs- und Gelatinierungsmittel für Celluloseester.

Monoacetin findet hauptsächlich Verwendung als Zusatzmittel bei Herstellung von Lacken aus Acetylcellulose. Die *I. G.* (*D. R. P.* 446 290 [1925]) empfiehlt es ferner als Lösungsmittel für Campher zu subkutanen und intramuskulären Injektionen. Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd unter Verwendung von Monoacetin stellt E. F. SIMEON (*F. P.* 540 336 [1921]) her.

Diacetin ist ein gutes Gelatinierungsmittel für Acetylcellulose. Es dient als Zusatzmittel bei Herstellung von Lacken aus Acetylcellulose und in geringerem Umfange zur Herstellung von Nitrocelluloselacken. Mit seiner Hilfe stellt man Celluloseestermassen her (J. M. KESSLER, *A. P.* 1 456 782 [1919], übertragen an *Du Pont*), Explosivstoffe aus Nitrocellulose und Nitroguanidin (G. C. HALE und F. OLSSEN, *A. P.* 1 550 960 [1923]), harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd (G. PETROW, *D. R. P.* 424 951 [1921]; *Austr. P.* 8623 [1922]; *E. P.* 203 124 [1922]; *F. P.* 553 756 [1922]) sowie aus Acetylharnstoff und Acetanilid (*I. G.*, *E. P.* 290 192 [1928]). Sterile Lösungen aus Campher für Injektionen s. *I. G.*, *D. R. P.* 446 290 [1925].

Triacetin ist gleichfalls ein gutes Gelatinierungsmittel für Acetylcellulose, dient als Zusatz bei Herstellung von Kunstmassen und Lacken aus Acetylcellulose, seltener aus Nitrocellulose. Herstellung von Acetylcelluloselacken s. TH. F. TESSE, *A. P.* 1 521 056 [1918], plastischen Massen, geformten Gegenständen aus Acetylcellulose (F. CLOUTH, *D. R. P.* 319 723 [1917]; J. M. KESSLER, *A. P.* 1 456 782 [1919], übertragen an *Du Pont*; F. SCHMIDT, *F. P.* 612 335 [1926]), ähnlichen Massen und Filmen aus Cellulosealkyl- und -aralkyläthern (H. DREIFUS, *E. P.* 174 660 [1920]). Gelatinieren von Nitrocellulose: FORSCHUNGS- UND VERWERTUNGSGENOSSENSCHAFT

SYNEX, Bern-Liebefeld, *Schweiz. P.* 95377 [1914]; Abziehfilme aus Cellulosederivaten: *Bayer, D. R. P.* 358 285 [1920]; formbare Pulver aus Celluloseacetatmassen: BRITISH CELANESE LTD., London, und AMERICAN CELLULOSE CHEMICAL MFG. CO. LTD., New York, *E. P.* 249 600 [1924]; wasser- und gasdichte Gewebe aus Celluloseestern und -äthern: C. DREIFUS, *E. P.* 248 147 [1925]; Färben von Celluloseacetatmassen: FÜRST GUIDO DONNERSMARCKSCHE KUNSTSEIDEN- UND ACETATWERKE, Sydowsaue, *D. R. P.* 228 867 [1907]; Schablonen aus Papierfaser: GUY LEONARD, *A. P.* 1 578 896 [1925]; gummiartige Massen aus Gelatine u. s. w.: FORSCHUNGS- UND VERWERTUNGSGENOSSENSCHAFT SYNEX, Bern-Liebefeld, *Schweiz. P.* 95848 [1916].

Triacetin dient ferner als Fixateur für Riechstoffe (s. d.). Durch Umestern mit harten, spröden Fetten, z. B. Tristearin, gewinnt man besser brauchbare Ester, die bei Körperwärme eine talg- bis wachsartige Konsistenz annehmen (ÖLWERKE GERMANIA G. M. B. H. und NORMANN, *D. R. P.* 417 215 [1920]).

Verwendung von Acetinen zur Herstellung von plastischen Massen s. AKTIENGESELLSCHAFT VORM. HAAF & CO., Bern-Liebefeld, *D. R. P.* 369 111 [1917]. Weichmachungsmittel für Acetylcellulose: A. DULITZ, *A. P.* 1 520 054 [1924]; Verdickungsmittel für Druckfarben: F. DESHAYES, *F. P.* 582 959 [1924]; Druckfarbe für Stempelkissen: J. SCHIFFMANN, *E. P.* 172 588 [1921]; Herstellung von Arzneimitteln: KABAN CHEM. FABR. G. M. B. H. Wandsbeck, *D. R. P.* 380 203 [1922]; Pflanzenschutzmittel: A. W. BEER, *F. P.* 580 438 [1923]. *G. Cohn.*

Glycerinersatz. Über die Verwendung des Glycerins s. d. (Bd. V, 802). Ersatzmittel des Glycerins sollen vor allem dessen physikalische Eigenschaften aufweisen, Schlüpfrigkeit, Zähigkeit, Hygroskopizität, großes Lösungsvermögen, hohes *spez. Gew.*, hohen *Kp*, Kältebeständigkeit. In vielen Fällen sind ferner Geruch- und Geschmacklosigkeit erwünscht. Dagegen ist die chemische Konstitution für fast alle Zwecke ohne Belang. Der Weltkrieg hat eine Unzahl von Glycerinersatzmitteln hervorgebracht. Nur einige wenige haben den Krieg überdauert. Glykole und zuckerhaltige Lösungen, Salzlösungen, ölige Verbindungen und Schleimlösungen sind die wichtigsten Gruppen der Glycerinersatzstoffe. Es gibt keine Substanz, die das Glycerin in allen seinen Verwendungsarten ersetzen kann. Doch wird dies auch nicht verlangt. Wir besprechen im folgenden die wichtigsten Ersatzstoffe.

1. Glykole. Das gewöhnliche Glykol (s. d., S. 828, und Äthylenalkohol, Bd. I, 754) ist zweifellos der beste Ersatz des Glycerins und hat sehr ähnliche physikalische Eigenschaften. Außerdem wird es jetzt zu einem Preise hergestellt, der eine Konkurrenz mit dem Glycerin auch in kommerzieller Hinsicht gestattet. Man verwendet es statt des Glycerins zum Konservieren von eingemachten Früchten, Fruchtextrakten (Marmelade), zur Herstellung von Eisgetränken u. s. w., deren Geschmack und Aroma dabei nicht leiden (H. C. FULLER, *Ind. engin. Chem.* **16**, 624 [1924]). Es ist weiter ein Konservierungsmittel für anatomische und biologische Präparate. Auch in der Kosmetik und Therapie ist Glykol ein vollwertiger Ersatz des Glycerins. Über Glykol als Glycerinersatz s. noch G. O. CURMER und C. D. YOUNG, *Chem. metallurg. Engin.* 28, 169 [1923]; „Soap", New York **1927**, 19, 69; *Seifensieder-Ztg.* **54**, 663 [1927]; A. BRESSER, *Kunststoffe* **17**, 267 [1927]; J. H. FRYDLENDER, Rev. Prod. Chim. **31**, 769, 805, 841 [1928].

1,3-Butylenglykol, Butandiol-(1,3), $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, ist eine süß schmeckende Flüssigkeit vom Kp_{760} 203–204°; Kp_{20} 114°; D 1,0259; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Man gewinnt dieses Glykol aus Aldol (Bd. I, 194) durch Reduktion mit Natriumamalgam (DEMJANOW, *B.* 28, 22 [1895]) oder Aluminiumamalgam (HALPERN, *Monatsh. Chem.* **22**, 63 [1901]; R. G. FARGHER und W. H. PERKIN, *Journ. chem. Soc. London* **105**, 1356 [1914]), durch elektrolytische Reduktion (*Bayer, D. R. P.* 274 201; L. P. KYRIAKIDES, *Journ. amer. chem. Soc.* **36**, 535 [1914]; I. OSTROMYSSLENSKI, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 1965; *Chem. Ztrlbl.* **1916**, I, 1133) oder am zweckmäßigsten wohl durch Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart eines Nickelkatalysators, wobei die Ausbeute 80–100% beträgt (O. DALMER, *D. R. P.* 394 116). Das Butylenglykol wird zur Herstellung von Druckfarben für Textil- und die graphische Industrie empfohlen, für Stempelfarben, Kopiertinte, Hektographentinte und -masse, Druckwalzen, pharmazeutische und kosmetische Artikel, Desinfektions- und Konservierungsmittel, als Zusatz zu künstlichen und natürlichen Harzen, Kunstfäden u. s. w., also eigentlich für alle Zwecke, zu denen man Glycerin benutzt (*BASF, D. R. P.* 397 219 [1923]).

2. Kohlenhydratlösungen. In der Appretur wird vielfach der Billigkeit wegen statt des Glycerins eine *konz.* Glucoselösung zum Geschmeidigmachen (softening) verwendet. Ein Nachteil ist, daß diese Lösungen zur Schimmelbildung neigen. In der Therapie, in der Kosmetik und für technische Zwecke lassen sich Zuckersiruplösungen sehr gut verwenden. Nach C. MANNICH und F. SCHIRMER,

Apoth. Ztg. **30**, 713 [1915] enthalten die Produkte für technische Zwecke (D^{20} 1,210): Invertzucker 4,7%, Rohrzucker 40,0%, für kosmetischen Gebrauch (D^{20} 1,230): Invertzucker 12,6%, Rohrzucker 36,8%. Ein Glycerinersatz von EVANS SONS, LESCHER & WEBB, Ltd. enthielt in gelblicher Lösung 39% Rohrzucker, 11% Lävulose, 16% Dextrose, 12% anorganische Bestandteile, 22% Wasser; in weißer Lösung 31,9% Rohrzucker, 24,2% Lävulose, 24,1% Dextrose, 19,8% Wasser oder 34,7% Rohrzucker, 43,5% Dextrose, 21,8% Wasser („OMEGA", *Chem. Trade Journ.* **72**, 193 [1923]). Auch Pentaerythritlösung kam als Glycerinersatz in den Handel (O. WLK, Fett- und Ölind. **1**, 582 [1919]; *Chem. Ztrlbl.* **1920**, IV, 58).

3. Salzlösungen. Es kommen Salzlösungen anorganischer und organischer Natur als Glycerinersatz in Betracht. Die anorganischen Salze, wie Magnesium-, Calcium- und Natriumchlorid, die das Gefrieren des Wassers bei niedriger Temperatur verhindern, können als Glycerinersatzstoffe aufgefaßt werden (s. Gefrierschutzmittel, Bd. V, 576).

Große Bedeutung hatten die Salze organischer Säuren im Weltkriege als Ersatz des Glycerins für die verschiedensten Zwecke erlangt. F. EBERLE (*D. R. P.* 316 136 [1918]) empfahl ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Zinkacetat und einem Alkaliacetat in wässeriger Lösung. Beträchtliche Verbreitung erlangten aber nur die von C. NEUBERG (s. diesen und E. REINFURTH, *B.* **53**, 1788 [1920]) vorgeschlagenen Alkalisalze der Milchsäure, das Natriumsalz als Perglycerin, das Kaliumsalz als Perkaglycerin, beide hergestellt von der CHEM FABR. VORM. GOLDENBERG, GEROMONT & CIE., Winkel am Rhein (*D. R. P.* 303 991 [1916]) und von den CHEMISCHEN WERKEN VORM. DR. HEINRICH BYK, Oranienburg. Die wässerigen Lösungen dieser Salze ähneln in ihren physikalischen Eigenschaften sehr dem Glycerin. Es sind farblose, zähe Flüssigkeiten, hygroskopisch, mischbar mit Wasser und Alkohol, reizlos, ungiftig. Der Geschmack ist nicht unangenehm salzig. Sie sind unveränderlich an der Luft und greifen weder Metalle noch Leder an. Der Gefrierpunkt einer 50%igen Perglycerinlösung liegt unter $-60°$, der *Kp* einer 80%igen Lösung ist 125–126° (64%ig 115–116°; 56%ig 110–111°; 48%ig 108–109°; 40%ig 106–107°; 32%ig 104,5–105°). Im Weltkriege wurde eine 45%ige Natriumlactatlösung seit 1915 zur Bremsung aller Rohrrücklaufgeschütze der Feld- und Fußartillerie verwendet. Dieselbe Flüssigkeit diente als Heizbad für die Feldküchen (statt 65%iger Glycerinlösung). Ferner brauchte man die Lösungen zur Kühlung von Maschinengewehren, als Gefrierschutzmittel für Gasometer und Motorkühler. Sie fanden Verwendung statt des Glycerins zum Geschmeidigmachen von Leder, für Buchdruckwalzen, elastische Formen, Buchdruckerschwärze, Kopiertinte, Stempelfarben, Wichse, Kitte, Modellierton, Schlichte für Gewebe, in Färberei und Zeugdruck. Man kann die Lösungen als Konservierungsmittel für pathologische Präparate, die ihre natürliche Farbe beibehalten, sowie für mikroskopische Präparate gebrauchen (J. ORTH, Berl. klin. Wchschr. **53**, 482 [1916]). In der Therapie und Kosmetik bilden sie einen sehr weit gehenden Ersatz für Glycerin (A. BICKEL, Berl. klin. Wchschr. **53**, 495 [1916]), desgleichen in der Dermatologie (WECHSELMANN, *Dtsch. med. Wchschr.* **42**, 517 [1916]; M. JOSEPH, Berl. klin. Wchschr. **53**, 481 [1916]). Ihre konservierende Kraft ist beträchtlich (P. SOMMERFELD, *Dtsch. med. Wchschr.* **42**, 1075 [1916]). Ein Zusatz von 5% Stärke („Perka-Stärke") erweitert noch die Verwendungsmöglichkeiten (DINKLER und SCHAUMANN, *Pharmaz. Ztg.* **61**, 503 [1916] Siehe ferner C. MANNICH und F. SCHIRMER, *Apoth. Ztg.* **30**, 713 [1915]; *Pharmaz. Ztg.* **62**, 105 [1917]).

Neben dem Per- und Perkaglycerin sind Lösungen sonstiger organischer Salze unwichtig geblieben, so die Doppelverbindungen von Alkali- und Erdalkalilactaten (CHEM. FABR. VORM. GOLDENBERG, GEROMONT & CIE., Winkel a. Rh., *D. R. P.* 332 167 [1918]), Magnesiumbutyrat (*Flörsheim, D. R. P.* 311 374 [1916]; 30%ige Lösung), Estersalze der Phthalsäure, z. B. das Natriumsalz des Phthalsäuremonoäthylesters (O. ROESSLER, *D. R. P.* 313 059 [1917]). *Flörsheim* (*D. R. P.* 310 541 [1915]) sulfuriert das „flüssige Harz" („Thallöl"), das bei der Gewinnung von Zellstoff aus Kiefernholz abfällt, mit 60%iger Schwefelsäure und neutralisiert die erhaltenen Sulfosäuren bis zu schwachsaurer Reaktion. Dieses als Türkischrotölersatz empfohlene Produkt wird dann benutzt, um wie Glycerin an sich unlösliche Verbindungen in Lösung zu bringen (*D. R. P.* 314 017 [1915]).

Auch Salze von Basen werden als Glycerinersatz vorgeschlagen, so Betain (*Agfa, D. R. P.* 328 530 [1918]). Ein Gemisch von 465 Tl. Betain, 180 Tl. Calciumchlorid und 350 Tl. Wasser hat dieselbe Dichte (1,2485) wie 94,5%iges Glycerin und zeichnet sich durch hohe Viscosität aus. Glycinal von *Cassella* ist eine Mischung von Dipyridinbetain mit Natrium- und Calciumchlorid. Sie greift Metalle an (H. HELLER, Prometheus **31**, 57 [1919]; G. BLUNCK, Chem.-techn. Ind. **1919**, 1) und hat sich nicht eingeführt.

4. Ölige Substanzen. Als Heizbad für Militärfeldküchen u. s. w. ist statt des üblichen Glycerins natürlich auch Paraffin brauchbar, weil es chemisch indifferent, von hohem *Kp* und großer Beständigkeit bei hoher Temperatur ist. Ein Nachteil ist das geringe Wärmeleitungsvermögen (GRÜNBAUM, *Ztschr. angew. Chem.* **1915**, 28; Aufsatzteil 192). In der Kosmetik wird zum Einreiben der Haut Vaselin genommen sowie eine Mischung von 3 Tl. Eucerin anhydricum, 1 Tl. Calciumchlorid und 2 Tl. Wasser (UNNA). Proglycerin ist nach Angabe der Fabrikanten BENDER & HOBEIN, München, eine Lanolinemulsion (*Pharmaz. Zentralhalle* **57**, 16 [1916]). *Heyden* empfiehlt als Glycerinersatz Dikresylcarbonat (*D. R. P.* 302 361 [1917]).

5. Schleimlösungen. Nur in der Kosmetik brauchbar. Es wurden Carrageen, Agar-Agar, Leim, Gelatine, Hausenblase, Isländisch Moos, Eibischwurzel, Salep, Traganth und viele ähnliche Stoffe vorgeschlagen und in wässeriger Lösung unter den verschiedensten Phantasienamen in den Handel gebracht (Lempellin, Algin, Novoglycerin, Glycerit u. s. w.). Alle diese Produkte brauchen ein Konservierungsmittel (Borsäure), wodurch ihre Verwendungsmöglichkeit herabgesetzt wird, haben auch sonst noch mancherlei Nachteile (C. MANNICH und F. SCHIRMER, *Apoth. Ztg.* **30**, 713 [1915]; A. CANTZLER und A. SPLITTGERBER, *Pharmaz. Zentralhalle* **57**, 525 [1916]; J. LENNOX, Pharmaceutical Journ. **98**, 186 [1917]; A. HELLER, Prometheus **31**, 57 [1919]). Nach dem Weltkriege sind sie alle verschwunden.

Literatur: E. BONTOUX, Rev. Chim. ind. 28, 127 [1919]. – G. BUCHNER, *Seifensieder-Ztg.* **45**, 725 [1918]. – A. CANTZLER und A. SPLITTGERBER, *Pharmaz. Zentralhalle* **57**, 525, 539 [1916]; Seife **3**, 202, 223, 246 [1918]. – W. F. DARKE und E. LEWIS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **47**, 1073 [1928]. – C. DEITE, Das Glycerin. Berlin 1929. – H. HELLER, Prometheus **31**, 57 [1919]; Dtsch. Parfümerie-Ztg. **6**, 171 [1920]. – K. LÖFFL, *Seifensieder-Ztg.* **43**, 572 [1916]. – K. SCHWANDT, Dtsch. Parfümerie-Ztg. **3**, 166 [1917]. – A. SPLITTGERBER, *Kunststoffe* **9**, 5 [1919]. *G. Cohn.*

Glycerinphosphorsäure, $C_3H_7O_3 \cdot PO(OH)_2$. Nur die Monophosphorsäureester des Glycerins haben technische Bedeutung. Es sind 2 isomere Ester bekannt, die Glycerin-α-phosphorsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(OH)_2$, und die Glycerin-β-phosphorsäure, $(HO \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot PO(OH)_2$. Von beiden existiert eine Anzahl fester, zum Teil krystallisierter Salze. Die im Handel befindlichen Salze sind fast ausschließlich Mischsalze beider Säuren, was sich daraus erklärt, daß bei den üblichen Darstellungsverfahren beide Säuren nebeneinander entstehen.

In der Natur findet sich Glycerinphosphorsäure mit Cholin und höheren Fettsäuren verbunden in Form von Lecithin

$$C_3H_5 \begin{cases} O \cdot CO \cdot R \\ O \cdot CO \cdot R(R') \\ O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \end{cases}$$

— als Fettsäure hat man sich Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure zu denken –, so im Eidotter, im Gehirn, in der Galle, im Nervengewebe, in den Blutkörpern, ferner auch in vielen Pflanzenteilen, besonders den Samen. Das Lecithin des Eidotters liefert bei der Spaltung ein Gemisch von etwa $^3/_4$ Glycerin-α-phosphorsäure und $^1/_4$ Glycerin-β-phosphorsäure, eine Feststellung, die wichtig ist, weil man darnach auf eine Trennung der künstlich dargestellten und therapeutisch verwerteten Mischsalze der beiden Glycerinphosphorsäuren keinen besonderen Wert zu legen braucht. Die Glycerinphosphorsäure aus Lecithin ist optisch aktiv, womit schon der Nachweis von α-Säure geliefert ist, da die β-Säure nicht in optischen Isomeren auftreten kann. Über die Glycerinphosphorsäuren aus Lecithin s. R. WILLSTÄTTER und K. LÜDECKE, *B.* **37**, 3753 [1914]; O. BAILLY, Journ. pharm. Chim. [7] **11**, 204 [1915]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **160**, 395 [1915]; *Chem. Ztrlbl.* **1916**, II, 726; *Rev. gén. Sciences pures appl.* **29**, 208 [1918]; S. KARRER und H. SALOMON, *Helv. chim. Acta* **9**, 3 [1926]; P. KARRER und P. BENZ, ebenda **10**, 87, [1927].

Synthetisch erhält man fast ausschließlich α-Säure bei Einwirkung von Trinatriumphosphat auf Glycerin-α-monochlorhydrin (H. KING und F. L. PYMAN, *Journ. chem. Soc. London* **105**, 1253 [1914]; O. BAILLY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **161**, 677 [1915]; *Ann. Chim.* [9] **6**, 128 [1916]), aus je 1 *Mol.-Gew.* Dinatriumphosphat und Glycid in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (O. BAILLY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **161**, 677 [1915]; *Ann. Chim.* [9] **6**, 133 [1916]), aus Monoallylphosphat mit kalter Permanganatlösung (O. BAILLY). Auf einem Umwege gewinnt man nach E. FISCHER und E. PFÄHLER (*B.* **53**, 1615 [1920]) reine α-Säure, indem man Glycerin mit Aceton zu Acetonglycerin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH$———CH_2, kondensiert, dieses mit Phosphoroxychlorid bei



$O \cdot C(CH_3)_2 \cdot O$

Gegenwart von Chinolin in Reaktion bringt und das entstandene Produkt mit Barytwasser verseift. Reine β-Säure entsteht aus symmetrischem Glycerindichlorhydrin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid und weitere Umformung des Reaktionsproduktes (H. KING und F. L. PYMAN, *Journ. chem. Soc. London* **105**, 1247 [1914]). Die übrigen üblichen Darstellungsverfahren geben, je nach den Versuchsbedingungen, Gemische wechselnder Mengen von α- und β-Säure, so namentlich Erhitzen von Glycerin mit Phosphorsäure auf etwa 100°, wobei aber z. B. aus je 1 *Mol.-Gew.* Glycerin und 84%iger Phosphorsäure bei etwa 135–140° im Vakuum noch vorwiegend α-Säure gebildet wird (O. BAILLY, *Ann. Chim.* [9] **6**, 259 [1916]). Beim Erhitzen von 1 *Mol.-Gew.* (1200 *g*) Mononatriumphosphat mit 2 *Mol.-Gew.* Glycerin (1840 *g*) im Vakuum auf 175–180° und Neutralisieren mit Natronlauge (400 *g* $NaOH$) entstehen etwa gleiche Teile des krystallisierten Natriumsalzes der β-Säure und des öligen Natriumsalzes der α-Säure (LES ÉTABLISSEMENTS POULENC FRÈRES, Paris, *D. R. P.* 208700; L. GRIMBERT und O. BAILLY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **160**, 207 [1915]; O. BAILLY, *Ann. chim.* [9] **6**, 98, 111 [1916]). Zweifellos ähnlich zusammengesetzte Gemische liefert Erhitzen von Glycerin mit Natriummetaphosphat unter verschiedenen Bedingungen (J. A. WÜLFING, *D. R. P.* 205579, 217553; J. M. HEGLAND, Pharm. Weekblad **53**, 1645 [1916]) sowie Behandlung von Glycerin mit Calciumphosphat und *konz.* Schwefelsäure (*Schering*, *D. R. P.* 242422). Darstellung aus Glycerin mit Phosphoroxychlorid und Pyridin u. s. w. s. S. SABETAY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 1255 [1926].

Zur Trennung von α- und β-Säure setzt man das Calciumsalz mit Soda um, dampft die Lösung des Natriumsalzes zum Sirup ein und fällt mit Alkohol das Natriumsalz der β-Säure aus. Das in Lösung gebliebene Salz der α-Säure führt man wieder in das Calciumsalz über. Die Trennung ist fast quantitativ (O. BAILLY und J. GAUME, *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 1420 [1926]). Das Bariumsalz der β-Säure gibt mit Bariumnitrat ein sehr schwer lösliches Doppelsalz, $2C_3H_7O_6PBa + Ba(NO_3)_2$ (100 Tl. Wasser lösen bei 18° nur 0,8 Tl.), während die α-Säure keine analoge Verbindung liefert. Dieses verschiedene Verhalten gestattet eine relativ leichte Trennung der beiden Säuren und annähernd quantitative Bestimmung der β-Säure in Gemischen (P. KARRER und H. SALOMON, *Helv. chim. Acta* **9**, 3 [1926]; vgl. P. KARRER und P. BENZ, ebenda **10**, 87 [1927]).

Die Glycerin-α-phosphorsäure läßt sich mittels Strychnins in optisch-aktive Isomere spalten (P. KARRER und P. BENZ, *Helv. chim. Acta* **9**, 23, 598 [1926]). Auch kann man diese aktiven Säuren

aus d- und l-Glycerinmonobromhydrin durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid und weitere Umformung der Reaktionsprodukte in üblicher Weise gewinnen (E. ABDERHALDEN und E. EICHWALD, *B.* **51**, 1308 [1918]).

Die freie Glycerinphosphorsäure ist nur als farb- und geruchloser Sirup bekannt, der durch Wasser langsam in der Kälte, schneller in der Wärme hydrolysiert wird. Sie kommt als 20-, 25- und 50%ige Lösung in den Handel. *D* der 20%igen Lösung 1,095–1,104, der 25%igen Lösung 1,123–1,128, der 50%igen Lösung 1,255–1,265. Durch Mischen mit Stärke (L. C. REESE, *D. R. P.* 251 803) oder Maltose (E. JACOBY, *D. R. P.* 266 576) kann man Glycerinphosphorsäure in feste, haltbarere Form bringen.

Die reinen Salze der Glycerin-α- und β-phosphorsäure sind von O. BAILLY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **160**, 663 [1915]; *Ann. Chim.* [9] **6**, 96 [1916]), H. KING und F. L. PYMAN (*Journ. chem. Soc. London* **105**, 1238 [1914]) u. a. (s. z. B. V. PAOLINI, Atti della Reale Accademia dei Lincei, Rendiconti, **20**, I, 807 [1911]; **21**, II, 330 [1920]; vgl. auch G. DU BOIS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **6**, 122 [1914]) untersucht worden. Sie existieren öfters in krystallisierter und amorpher, durch Löslichkeit unterschiedener Form.

Salze der α-Säure.

Bariumsalz, $BaC_3H_7O_6P + 1/_4 H_2O$. Krystallinisch. Löslich in Wasser bei 16° zu 1,87%.

Calciumsalz, $CaC_3H_7O_6P$. Amorph: Löslich in Wasser bei 14° zu 5%, bei 20° zu 3,6%, bei 75° zu 1,3%. Krystallinisch: Löslich in Wasser bei 14° zu 3,95%, bei 20° zu 1,36%.

Kaliumsalz, $K_2C_3H_7O_6P$. Nicht krystallisierbar. Zerfließlich, sehr leicht löslich in Wasser.

Natriumsalz, $Na_2C_3H_7O_6P$. Äußerst zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser.

Salze der β-Säure.

Bariumsalz, $BaC_3H_7O_6P$. Existiert in mindestens 4 Formen, einer amorphen, nur im Gemisch beständigen Form, leicht löslich in Wasser, einer mit 1 *Mol.* Wasser krystallisierenden Form (löslich in Wasser bei 21° zu 5,25%) und 2 mit 0,5 *Mol.* Wasser krystallisierenden Formen, von denen die eine bei 26° zu 4,30%, die andere bei 18° zu 3,58% in Wasser löslich ist.

Calciumsalz, $CaC_3H_7O_6P$. Krystallinisch. Wasserfreie Form: Löslich in Wasser bei 18° zu 0,99%, bei 12° zu 1,15%. Form mit 1,25 *Mol.* Wasser: Löslich bei 18° zu 1,16%, bei 12° zu 1,31%.

Kaliumsalz, $K_2C_3H_7O_6P + 2H_2O$. Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

Natriumsalz, $Na_2C_3H_7O_6P + 5H_2O$. Tafeln (aus Wasser). *Schmelzp.* 98–100°. 100 *g* bei 17° gesättigte Lösung enthalten 38,47 *g* wasserhaltiges Salz.

Von beiden Säuren sind ferner Salze mit Chinin, Strychnin und Brucin dargestellt worden.

Salze der technischen Glycerinphosphorsäure.

Diese sind fast sämtlich Gemische der Salze beider Säuren in wechselnden Verhältnissen. Das ist zwar für therapeutische Zwecke ziemlich belanglos, hat aber den Übelstand, daß alle Angaben über Krystallwassergehalt und Löslichkeit sckwankend und mit Vorsicht aufzunehmen sind. Gewöhnlich stellt man die neutralen Salze dar, indem man in 1 Tl. Glycerin (*D* 1,25) unter Erwärmen nach und nach 1 Tl. Metaphosphorsäure einträgt, einige Stunden auf 100–110° erhitzt, dann mit Barium- oder Calciumcarbonat abstumpft. Aus den Erdalkalisalzen erhält man durch doppelte Umsetzung die übrigen Salze. Auch die oben angegebenen Darstellungsverfahren (Glycerin und Phosphorsäure oder Natriumphosphat sowie Glycerin, Calciumphosphat und *konz.* Schwefelsäure) werden ausgeführt. Über Darstellung von optisch-aktiven Glycerinphosphaten aus Sojabohnenlecithin s. *Riedel, D. R. P.* 421 216 [1922].

Die Salze der Glycerinphosphorsäure finden ausgedehnte Anwendung als Tonica und Nervina, so bei nervöser Depression, Chlorose, Lungentuberkulose u. s. w., namentlich das Natrium-, Calcium- und Eisensalz, seltener die Salze des Lithiums, Kaliums, Magnesiums, Mangans. Die Glycerophosphate sind direkt assimilierbar. Natrium- und Calciumglycerophosphat sind die meistbenutzten Salze.

Bariumglycerophosphat kann wie Calciumglycerophosphat (s. u.) dargestellt werden, nur wird die rohe Glycerinphosphorsäure nicht mit Calciumcarbonat und Ätzkalk, sondern mit Bariumcarbonat und Ätzbaryt abgesättigt. Bariumglycerophosphat ist nur Zwischenprodukt der Fabrikation, aber keine Handelsware. Aus ihm werden durch Umsetzung mit Sulfaten bzw. Schwefelsäure gewonnen: Magnesium-, Mangan-, Eisenglycerophosphat und reine Glycerinphosphorsäure.

Calciumglycerophosphat. 300 Tl. Phosphorsäure (kryst.) und 300 Tl. Glycerin (28° *Bé*) werden unter gelegentlichem Umrühren 40 h lang auf etwa 140° erhitzt. Es entsteht eine dunkle, zähe und schaumige Masse. Man trägt 1230 Tl. Wasser und nach und nach etwa 200 Tl. Calciumcarbonat ein, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit wenig Wasser aus, macht die vereinigten Filtrate mit Kalkmilch schwach alkalisch, filtriert von neuem und sättigt mit Kohlensäure bis zur schwach sauren Reaktion. Die nochmals filtrierte Lösung wird eingedampft, bis sich ein reichlicher Niederschlag bildet. Man fällt mit dem gleichen Volum 80%igen Alkohols und zentrifugiert. Das Rohprodukt wird aus Wasser unter Zusatz von Entfärbungskohle umkrystallisiert, zentrifugiert und mit 50%igem Alkohol gedeckt.

Calcium glycerinophosphoricum aus Futterkalk: Rohe Glycerinphosphorsäure kann hergestellt werden aus Futterkalk (technischem Dicalciumphosphat), 66grädiger Schwefelsäure und destilliertem Glycerin (31°) durch einen Backprozeß bei 130° im rotierenden Vacuumapparat. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, der entstandene Gips in der Filterpresse abgetrennt und die überschüssige Schwefelsäure mit Ätzbaryt ansgefällt. Die saure Lauge wird mit Calciumcarbonat und Ätzkalk neutral gegen Lackmus gestellt. Dadurch wird Calciumphosphat ausgefällt, Calciumglycerophosphat bleibt in Lösung. Aus der mittels der Filterpresse geklärten Lösung wird Calciumglycerophosphat durch Alkohol ausgefällt; die Fällung wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet und in der Porzellankugelmühle gemahlen. Dabei werden 5–10% Citronensäure zugesetzt, um ein klar lösliches Produkt zu erhalten.

Aus dem Calciumglycerophosphat (ohne Citronensäurezusatz) wird durch Umsetzung mit Natrium- bzw. Kaliumcarbonat Natrium- bzw. Kaliumglycerophosphat gewonnen.

Eigenschaften des Calciumsalzes: Weißes Krystallpulver. Es muß sich vollkommen blank zu 2½% im Wasser lösen. Mit Silbernitrat darf weder ein gelber Niederschlag gefällt werden (Phosphorsäure) noch darf Dunkelfärbung eintreten (unzureichende Carbonisierung). Mit Ammoniak und Magnesiamixtur darf kein Ammoniummagnesiumphosphat fallen.

Anwendung 0,1–0,3 *g*, 3mal täglich in Lösung oder in Tabletten à 0,1 *g*. Die Pharmazie des Salzes s. J. F. COUCH, Amer. Journ. pharm. 89, 243 [1917]. Calciumglycerophosphat solubile (*Merck*) enthält etwas Citronensäure, die die Löslichkeit auf 1 : 20 erhöht; granulatum (*Merck*) enthält 95% Calciumsalz, ist aber auch mit 6–10% im Handel; granulatum effervescens (*Merck*) enthält 30% Calciumsalz nebst Weinsäure und Natriumbicarbonat; liquidum (*Merck*) ist wässerige 50%ige Lösung.

Sterilisierbare Lösungen des Calciumsalzes gewinnt man durch Zusatz von Natriumacetat oder Natriumlactat (LECINWERK Dr. E. LAVES, Hannover, *D. R. P.* 345 062 [1920]).

Sanocalcin ist eine Mischung des Calciumglycerophosphats mit Calciumphospholactat, in steriler Lösung zu 0,01 *g* im Handel, rein oder kombiniert mit Tuberkulin, Sera u. s. w., auch in Pulver- und Tablettenform. Anwendung bei chronischen Infektionskrankheiten (vgl. E. MERCK und L. WEBER, *D. R. P.* 331 695 [1920]).

Unzersetzbare, injizierbare Lösungen von Calciumglycerophosphat und kolloidaler Kieselsäure, ev. auch mit Zusatz von Natriummethylarseniat, stellt die CHEM. FABRIK Dr. GAUFF, G. M. B. H., Stettin (*D. R. P.* 419 676 [1923]) her. Subcutan und intramuskulär verabreicht bei Tuberkulose

Eisensalz. Aus Glycerinphosphorsäurelösung mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd. Man verdampft die Lösung im Vakuum und trocknet den Sirup auf Glasplatten völlig ein. Grüngelbe Blättchen. In Wasser langsam aber reichlich löslich. Eisengehalt 14–15%. Tonicum bei Anämie und Chlorose. Dosis 0,1–0,2 *g*, pro Tag 0,3–0,6 *g*; für Kinder 0,05–0,2 *g*.

Doppelsalze von glycerinphosphorsaurem Eisen bzw. Calcium mit den entsprechenden Salzen der Milchsäure gewinnen E. MERCK und L. WEBER (*D. R. P.* 331 695 [1920]).

Mischungen von Eisenzucker mit glycerinphosphorsaurem Natrium und Natriumpyrophosphat s E. LAVES, *D. R. P.* 173 013 [1904]; Mischungen von Eisenzucker mit Eisenalbuminat, glycerinphosphorsauren Salzen und pyrophosphorsauren Salzen s. E. LAVES, *D. R. P.* 195 120 [1906].

Kaliumsalz. Aus dem Calciumsalz mit Kaliumcarbonat oder dem Bariumsalz mit Kaliumsulfat. Farblose, schwachgelbliche, teigartige Masse, angeblich 3 *Mol.* Krystallwasser enthaltend. Im Handel als 50- und 75%ige Lösung.

Über Vulkanisieren von Kautschuk unter Zusatz dieses Salzes s. H. A. WINKELMANN und H. GRAY, *A. P.* 1 478 088 [1911], übertragen an THE B. F. GOODRICH COMP.

Lithiumsalz. Aus dem Bariumsalz mit Lithiumsulfat. Weißes krystallinisches Pulver. Löslich in 3 Tl. Wasser. Überall am Platze, wo neben der Lithiumwirkung die tonisierende der Glycerophosphate erwünscht ist. Bei uratischer Diathese.

Magnesiumsalz. Wird von G. ZUELZER (Berl. klin. Wchschr. 52, 689; *Chem. Ztrlbl.* 1915, II, 238) als Ersatz von Magnesiumsulfat bei Tetanus empfohlen. R. KOBERT (*Dtsch. med. Wchschr.* 41, 1090; *Chem. Ztrlbl.* 1915, II, 968) warnt vor Anwendung des Salzes, da es Glykosurie erzeugt.

Mangansalz. Das neutrale Salz ist ein rötlichweißes Pulver, in Wasser sehr wenig löslich; das saure, ähnliche Salz löst sich leicht in Wasser. Anwendung gleich der der anderen Manganverbindungen, auch mit Eisenglycerophosphat zusammen.

Natriumsalz. Aus dem Calciumsalz mit Natriumcarbonat oder aus dem Bariumsalz mit Natriumsulfat. Aus Glycerin durch Einwirkung von Metaphosphorsäure und Dinatriumphosphat (J. A. WÜLFING, *D. R. P.* 205 579, 217 553) und Überführung des so erhaltenen Mononatriumsalzes mit Soda in das Dinatriumsalz. Das schwerlösliche wie oben gewonnene Calciumsalz oder das Bariumsalz wird in folgender Weise auf Natriumglycerophosphat verarbeitet. Es wird an der Luft trocknen lassen, wobei sich das überschüssige Calciumhydroxyd in Calciumcarbonat umwandelt. Bei Aufschlämmung einer Probe in Wasser darf Phenolphthalein nicht mehr gerötet werden; sonst muß vor der Verarbeitung in die Aufschlämmung Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gegen Phenolphthaleinpapier eingeleitet werden. Etwa 150 *g* Calciumglycerophosphat werden in 150 cm^3 Wasser aufgeschlämmt und 8–10^h mit 75 cm^3 10%iger Sodalösung (Na_2CO_3, wasserfrei) zum gelinden Sieden erhitzt, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ergänzt werden muß. Nach dem Erhitzen ist die alkalische Reaktion gegen Phenolphthaleinpapier verschwunden, was die Beendigung der Umsetzung anzeigt. Man saugt ab, dampft das Filtrat ein, zum Schluß im Vakuum bei 100°, und erhält ein sirupöses glycerinphosphorsaures Natrium. Lösung bläut Lackmus. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich ein Teil des Salzes aus, um beim Erkalten wieder in Lösung zu gehen. Im Handel befindet sich, zuerst von POULENC FRÈRES eingeführt, das krystallisierte Dinatriumsalz der Glycerin-β-phosphorsäure. Das übliche krystallinische Handelssalz soll 3 *Mol.* Wasser enthalten, entsprechend 70% wasserfreiem Salz. Es ist auch als Pulver und in trockenen Stücken sowie als

50- und 75%ige Lösung zu haben. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung bläut Lackmus. Anwendung bei Ischias, nervöser Asthenie, Rekonvaleszenz von Infektionskrankheiten. Dosis 0,3—0,5 *g* subcutan in steriler Lösung. Auch innerlich zu 1,0—2,0 *g*; täglich 5—10 *g*.

Durch Mischen von Natriumglycerophosphatlösung mit teilweise entwässertem Dinatriumphosphat erhält man ein krystallisiertes, wohlschmeckendes Salz, angeblich mit 7 *Mol.* Wasser (P. BERGELL, *D. R. P.* 324 029 [1919]). Anwendung bei Neurasthenie mit neurotischen Symptomen.

Sanatogen (H. BAUER & CO., Berlin, *D. R. P.* 98177, 99092) ist im wesentlichen ein Gemisch von Casein mit 5% glycerinphosphorsaurem Natrium. Ein Sanatogenersatz „Protos" des STOCKHOLMER APOTHEKER-VEREINS besteht aus 90 Tl. Caseinnatrium, 50 Tl. Natriumglycerophosphat, 5 Tl. Natriumbicarbonat und 5 Tl. Kochsalz.

Astonin-Amphiolen (*Merck-Boehringer-Knoll*) enthalten glycerinphosphorsaures Natrium, methylarsinsaures Natrium und Strychninnitrat. Anwendung bei Anämie und Chlorose. Revonal (*Merck*) ist ein ähnliches Präparat; Tonicum und Roborans in der Veterinärpraxis.

Glycerinphosphorsaure Opiumalkaloide. Aus Glycerinphosphorsäure und den Gesamtopiumalkaloiden. Man kann 33⅓%ige Lösungen darstellen (A. STEPHAN, *D. R. P.* 308 151 [1915]). Im Handel ist eine 10%ige sterile Lösung unter dem Namen Glykopon, enthaltend 50% Morphin und 20% Nebenalkaloide (A. STEPHAN, *Apoth. Ztg.* **31**, 351 [1916]).

Colapräparate aus Colapulver und Glycerophosphaten s. A. STEPHAN, *D. R. P.* 328 598 [1919]).

Analytisches. Phosphorsäurereagenzien, wie Magnesiamischung, Ammonmolybdat u. s. w., sollen mit Lösungen der glycerinphosphorsauren Salze in der Kälte keinen Niederschlag geben. In der Tat konnte im käuflichen Natrium- und Calciumsalz nie Phosphorsäure nachgewiesen werden (G. BRÜNNING, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **264**, 763 [1926]). Über die Untersuchung auf anorganische Phosphate s. auch J. L. LIZIUS, Pharmaceutical Journ. **105**, 100 [1920].

Die Lösung von Glycerinphosphorsäure darf nach Zusatz von Salpetersäure mit Bariumchlorid keinen Niederschlag, mit Silbernitrat keine Opalescenz geben. Weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelsäure dürfen die Lösung verändern.

Zur quantitativen Bestimmung verdünnt man 10 *g* 50%ige Säure auf 100 cm^3 und titriert 20 cm^3 der verdünnten Lösung mit *n*-Natronlauge erst gegen Methylorange, dann nach erfolgtem Farbenumschlag weiter gegen Phenolphthalein. Man soll bei beiden Titrationen annähernd gleiche Mengen *n*-Lauge verbrauchen (höchstens 0,3 cm^3 Differenz, die fremde Säuren anzeigt). 1 cm^3 *n*-Lauge (gegen Methylorange) = 0,1721 *g* Glycerinphosphorsäure.

Calciumsalz. Die Lösung 0,5 : 20 darf mit 20 cm^3 Ammonmolybdatlösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung geben (Phosphorsäure!). Die Lösung muß mit Schwefelwasserstoffwasser unverändert bleiben (Schwermetalle!). Sie darf nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht opalisierend getrübt werden (Chloride!). Die Lösung darf beim Erwärmen mit Silbernitrat und Ammoniak nicht dunkler werden (Phosphite, Hypophosphite!). Die Mischung von 1 *g* mit 3 cm^3 Zinkchloridlösung soll in 1^h nicht dunkler werden (Arsen!). Quantitative Bestimmung. Man titriert 1 *g* Salz in 50 cm^3 Wasser mit *n*-Salzsäure gegen Methylorange. 1 cm^3 *n*-Salzsäure = 0,07104 *g* P_2O_5 = 0,24622 *g* Salz + 2 H_2O. Titration nach FRANÇOIS: Genau 0,210 *g* Calciumglycerophosphat löst man in 500 cm^3 Wasser und titriert mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure gegen Methylorange. 0,210 *g* reines Calciumglycerophosphat erfordern genau 10 cm^3 $^n/_{10}$-Säure. Sind z. B. nur 8 cm^3 $^n/_{10}$-Säure verbraucht worden, so enthält das Produkt nur 80% Monoester. Siehe ferner O. BAILLY und J. GAUME, Journ. Pharm. Chim. [8] **1**, 241, 321; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2717; E. LETURC, Ann. des Falsifications **21**, 534 [1928]; *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 1028.

Eisensalz. Die Prüfung auf Chloride, Sulfate, Schwermetalle und Phosphate erfolgt wie oben; doch werden nicht so strenge Anforderungen gestellt. Jodometrische Bestimmung des Eisengehaltes s. G. KOGAN, *Pharmaz. Zentralhalle* **69**, 49; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1309.

Kaliumsalz. Prüfung wie oben. 1 cm^3 *n*-Salzsäure = 0,07104 *g* P_2O_5 und 0,30236 *g* Kaliumsalz + 3 H_2O.

Natriumsalz. Die wässerige Lösung gibt mit Calciumchlorid erst beim Erhitzen einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. Prüfung auf Reinheit wie oben. 1 cm^3 *n*-Salzsäure entspricht 0,07104 *g* P_2O_5 und 0,27016 *g* Natriumsalz + 3 H_2O.

Weiters s. *Lunge-Berl* **3**, 1118. Aus der Unmasse von Arbeiten über die Untersuchung der glycerinphosphorsauren Salze seien hervorgehoben: M. FRANÇOIS und E. BOISMENU, Ann. des Falsifications **7**, 43 [1914]; **8**, 3 [1915]; Journ. Pharm. Chim. [7] **7**, 448 [1913]; **10**, 5, 51 [1914]; **11**, 49 [1915]; J. C. UNMEY und C. T. BENNETT, Pharmaceutical Journ. [4] **39**, 134 [1914]; G. MIDDLETON, ebenda **117**, 178 [1926]; G. J. W. FERREY, ebenda, **117**, 159 [1926].

Literatur: HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, herausgegeben von G. FRERICHS, G. ARENDS und H. ZÖRNIG. Berlin 1925. — FOURNEAU-TENNENBAUM, Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung, Braunschweig 1927. *G. Cohn.*

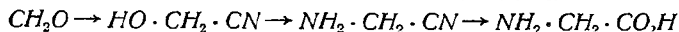
Glycin s. Photographie.

Glykokoll, Aminoessigsäure, Aminoäthansäure, Glycin, Leimzucker, Leimsüß, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entdeckt 1820 von H. BRACONNOT (*Ann. Chim.* [2] **13**, 114) als Spaltungsprodukt des Leimes, bildet farblose Krystalle, die in 2 Modifikationen, Nadeln und Tafeln, erhalten werden können (C. A. BRAUTLECHT und N. F. EBERMAN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1934 [1923]). Glykokoll löst sich in 4,3 Tl. kaltem Wasser, nicht in absolutem Alkohol, schmilzt bei 232—236° und schmeckt süß.

D 1,1607. Die wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blutrot, durch etwas Kupfersulfat intensiv blau gefärbt. Die alkalische Lösung von Glykokoll löst Kupferhydroxyd auf.

Glykokoll hat amphoteren Charakter; es bildet Salze mit Säuren und Basen. Besonders charakteristisch ist das Kupfersalz $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2Cu + H_2O$, feine blaue Nadeln, löslich in 174 Tl. Wasser von 15°. Es findet sich in geringer Menge im normalen Organismus höherer Tiere, reichlich an Cholsäure gebunden als Glykocholsäure in der Galle, als Benzoylderivat – Hippursäure – im Pferdeharn und dient vielfach zum Binden und Unschädlichmachen körperfremder Verbindungen. Ein wichtiges Abbauprodukt von Eiweißsubstanzen, entsteht es besonders reichlich bei der Hydrolyse von Seidenfibroin (E. FISCHER und A. SKITA, *Ztschr. physiol. Chem.* **33**, 183 [1901]). Es ist die Muttersubstanz des Sarkosins, Betains und anderer, natürlich vorkommender Verbindungen.

Die Darstellung des Glykokolls durch Zersetzung von Hippursäure (TH. CURTIUS, *Journ. prakt. Chem.* [2] **26**, 150 [1882]; derselbe und F. GÖBEL, ebenda **37**, 157 [1888]) kommt für technische Zwecke nicht in Betracht. Man gewinnt die Aminosäure nach zwei ungefähr gleichwertigen Methoden: 1. durch Umsetzung von Chloressigsäure mit Ammoniak (A. HANTZSCH und O. SILBERRAD, *B.* **33**, 70 [1900]), 2. aus Formaldehyd, indem man ihn mit Blausäure in Methylencyanhydrin überführt, dieses mit Ammoniak in Aminoacetonitril umsetzt und letzteres verseift:



$$CH_2O \rightarrow HO \cdot CH_2 \cdot CN \rightarrow NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN \rightarrow NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

(W. ESCHWEILER, *A.* **278**, 237 [1894]). 1. In eine Lösung von 10 *kg* Chloressigsäure in 5 *l* Wasser läßt man langsam 120 *l* Ammoniak (0,913) fließen, fügt nach 24h 4,5 *kg* Natriumhydroxyd hinzu, verjagt das überschüssige Ammoniak, dampft ein und trocknet das Gemisch von Kochsalz und Glykokoll bei 110°. 2. Die aus Formalin und Blausäure dargestellte 30–40%ige Lösung von Methylencyanhydrin versetzt man mit dem 5fachen Volumen 30%igen Ammoniaks, fügt nach 12h die berechnete Menge Natriumhydroxyd hinzu, nach beendeter Verseifung die berechnete Menge Salzsäure, verjagt das Ammoniak und verfährt weiter wie oben. Das entstandene Gemisch von Kochsalz und Glykokoll wird mit der 100fachen Menge höchstprozentigen Glycerins bei 100–150° extrahiert (*M. L. B., D. R. P.* 141 976). Die Glykokollösung wird vom Kochsalz abgegossen. Das Glycerin wird durch Destillation im Vakuum oder durch überhitzten Dampf entfernt. E. WEINBERG (*D. R. P.* 294 824 [1915]) trennt in einfachster Weise das Kochsalz von Glykokoll durch fraktionierte Krystallisation. In der Hitze fällt das Kochsalz zum größten Teil aus, während die Mutterlauge nach einigem Stehen reines Glykokoll liefert. D. W. TITSCHTSCHENKO (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **53**, 300 [1921]) dampft die Mischung von Chloressigsäure und Ammoniak zur Trockne und entzieht dem Rückstand durch Auskochen mit Methylalkohol das Glykokoll. Die Ausbeute beträgt 46–48%. Im kleinen kann man sich auch des Kupfersalzes zur Isolierung und Reindarstellung des Glykokolls bedienen.

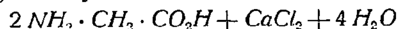
Darstellung von Glykokoll aus Methylenaminoacetonitril, $CH_2 : N \cdot CH_2 \cdot CN$, s. A. KLAGES, *B.* **36**, 1503 [1903]; A. R. LING und D. R. NANJI, Biochemical Journ. **16**, 702 [1922].

Verwendung. Glykokoll dient als Ersatz der ätzenden und kohlensauren Alkalien in photographischen Entwicklern (*M. L. B., D. R. P.* 142 489; s. auch 143 062). Pinakolsalz N ist eine 20%ige Lösung von Glykokoll-Natrium, Pinakol P ein Rapidentwickler, der neben obigem Salz Pyrogallol enthält (*Chem. Ind.* **27**, 116 [1904]).

Glykokoll wird als Zusatz zu Zahnreinigungsmitteln empfohlen (V. V. J. ANDRESEN, *A. P.* 1 470 794 [1921]), ferner zum Neutralisieren von künstlichen Gerbstoffen, z. B. den Sulfosäuren der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd (W. MOELLER, *E. P.* 200 262 [1922]).

Farbstoffzwischenprodukte entstehen durch Einwirkung von Glykokoll auf 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure (*Ciba, Schw. P.* 109 067 [1923]; *A. P.* 1 567 158 [1924]) und 2-Brom-anthrachinon-1-carbonsäure (*Ciba, F. P.* 31422 [1926]; *Zus. P.* zu *F. P.* 576 103 [1924]).

Eine Doppelverbindung aus Glykokoll und Calciumchlorid



$$2\,NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + CaCl_2 + 4\,H_2O$$

ist Calciglycin (A. JAFFÉ, *Ztschr. physiol. Chem.* **81**, 329 [1912]; *B.* **48**, 1938 [1915]). Eine Verbindung mit Calciumjodid wird im *D. R. P.* 318 343 [1916] von W. SPITZ beschrieben und zu therapeutischer Verwendung in Vorschlag gebracht. Glykokoll-Kupfer soll bei Tuberkulose und Lepra gute Dienste leisten (C. SERONO, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 263). Über die Pharmakologie und Toxikologie dieses Salzes s. H. L. HUBER, *Chem. Ztrlbl.* **1919**, III, 201. Über komplexe Silberverbindungen des Glykokolls s. F. HOFFMANN-LA ROCHE AKTIEN-GES., Basel, *Schw. P.* 86514, 86515 [1918]; 86 996, 86 997, 87 002 [1919]. Quecksilber-Glykokoll ist eine Saatgutbeize (*Du Pont, A. P.* 1 485 021 [1912]). Doppelverbindungen aus Glykokoll und Di- oder Trinatriumphosphat oder Dikaliumphosphat sollen, in Lösung injiziert, bei Knochenbrüchen die Verknöcherung des Callus unterstützen (*Boehringer, D. R. P.* 420 910 [1924]). Der inneren Desinfektion sollen Kondensationsprodukte aus Glykokoll, Formaldehyd und Hexamethylentetramin dienen (R. BUNGE und O. MATTER, *D. R. P.* 375 462 [1920]) sowie das aus Glykokoll und Formaldehyd erhältliche Oxytrimethylenglycin, $HO \cdot CH(CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H. KRAUSE, *D. R. P.* 311 071 [1917]).

Es sei schließlich daran erinnert, daß die Heilmittel Phenokoll, Salokoll, Guajasanol, Nirvanin, Tryparsamid (Bd. I, 604) u. a. m. Derivate des Glykokolls darstellen. Der Entwickler „Glycin" ist p-Oxy-phenylglycin.

Phenylglycin und Phenylglycin-o-carbonsäure s. bei Indigo, künstlicher, α- und β-Naphthylglycin bei Naphthalinderivaten, m-Amino-phenylglycin bei Phenylendiaminen. *G. Cohn.*

Glykol, Äthylenglykol, Äthylenalkohol, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. In Anbetracht der Bedeutung, die diese Verbindung in immer steigendem Maße für die Technik gewinnt, sollen die in Bd. I, 754, gemachten Angaben durch inzwischen bekanntgewordene Zahlen ergänzt werden. Außerdem sei auf die Artikel Gefrierschutzmittel und Glycerinersatz hingewiesen (Bd. V, 821). Die Produktion ist in den Vereinigten Staaten von 2500 *t* im Jahre 1926 auf 5500 *t* im Jahre 1927 gestiegen; $^2/_3$ davon wurden auf Glykoldinitrat verarbeitet. („Soap", New York, Juli 1927, 19, 69; *Seifensieder-Ztg.* 54, 663 [1927]). In den Vereinigten Staaten stellt man Glykol aus dem Äthylen der Petroleumcrackgase über Äthylenchlorhydrin her. Siehe hierüber noch: *Du Pont, A. P.* 1 626 398 [1919]; L. BLANCHET, *E. P.* 251 652 [1926], übertragen an SOC. ANON. D'EXPLOSIFS ET DE PRODUITS CHIMIQUES, Paris; *F. P.* 610 434 [1925]; CHEM. FABRIK KALK G. M. B. H. und H. ÖHME, *F. P.* 612 825 [1926]; BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD., K. H. SAUNDERS und H. WIGNALL, *E. P.* 286 850 [1927]. Die Darstellung durch Verseifung von Äthylenchlorid wird noch im *D. R. P.* 442 342 [1927] der *I. G.* und im *F. P.* 629 204 [1927] von RÖHM & HAAS, AKT.-GES., behandelt.

Verwendung. Mono- und Dinatriumglykol gewinnt CH. VAN LOON (*E. P.* 255 880 [1926]). *Heyden* (*D. R. P.* 470 267 [1923]) stellt methylalkoholfreie Formaldehydlösung durch Destillation der käuflichen Ware mit Glykol her. Die *I. G.* (*E. P.* 290 377 [1927]) depolymerisiert hochmolekulare Verbindungen, wie Stärke, Cellulose u. s. w., durch Erhitzen mit Glykol. Verwendung desselben bei Herstellung von Elektrolyteisen s. Bd. IV, 300.

Cyclische Acetale erhält man aus Glykol und Butyraldehyd (*M. L. B., D. R. P.* 419 223) und Crotonaldehyd (*I. G., D. R. P.* 434 989). Auch Acetylen kann man mit Glykol bei Gegenwart von Quecksilbersulfat zu einem Acetal kondensieren (*Verein f. chem. Ind., A. P.* 1 669 384 [1927]; *E. P.* 288 707 [1927]). Diesen cyclischen Verbindungen schließt sich das aus Glykol mit Äthylenbromid erhältliche Dioxan (Bd. III, 695) an. Alle diese Verbindungen dienen als Lösungsmittel für Celluloseester, Harze u. s. w. Erwähnt sei schließlich, daß man freie Fettsäuren in Fetten und Ölen durch Veresterung mit Glykol unschädlich machen kann (H. SCHLINCK & CIE., AKT.-GES., Hamburg, *D. R. P.* 315 222 [1916]).

Kunstharze, den Glyptalharzen ähnelnd, gewinnt man aus Glykol durch Kondensation mit Phthalsäureanhydrid, ev. unter Zusatz anderer Substanzen (BAKELITE CORP., New York, *A. P.* 1 663 183 [1924]; IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., *E. P.* 305 965 [1927]; *Du Pont, E. P.* 652 119 [1928]). Dem gleichen Zwecke dienen andere organische Säuren, wie Maleinsäure, Bernsteinsäure, Diphensäure (THE BARRETT CO., New York, *A. P.* 1 667 197, 1 667 198, 1 667 200 [1926]). Rezente Naturharze kann man durch Behandlung mit Glykol veredeln (CHEM. FABR. DR. KURT ALBERT, G. M. B. H., Amöneburg, *D. R. P.* 440 003 [1917], 474 787 [1923]), Mischharze aus Kolophonium und Formaldehydharzen mit Hilfe von Glykol erzeugen (dieselbe Firma, *A. P.* 1 623 901 [1924]; *F. P.* 596 339 [1924]; *E. P.* 259 030 [1925]). Kunstharze aus Glykol s. a. *I. G., F. P.* 660 671 [1928].

Schließlich soll Glykol auch zur Fabrikation von Küpenfarbstoffen und Farbstoffzwischenprodukten dienen. Wir verweisen auf *D. R. P.* 451 122 [1922] (*I. G.*), *E. P.* 263 191 [1926] (*Sandoz*), *E. P.* 286 323 [1926] (SCOTTISH DYES LTD., R. F. THOMSON und J. THOMAS), können aber auf den Inhalt der Patente nicht eingehen.

Über Unterscheidung von Glykol und Glycerin s. H. WOLFF, *Chem.-Ztg.* 41, 608 [1917].

Glykoläther. Der technische Glykolmonomethyläther, Lösungsmittel GM der *I. G.*, ist ein farbloses, geruchschwaches, neutrales, mit Wasser mischbares Öl; *Kp* 115–130°; D^{15} 0,9712; Fp 36° (A. NOLL, Der chemisch-technische Fabrikant 25, 76 [1928]; Beiblatt zur *Seifensieder-Ztg.* 55 [1928]). Die Verwendung als Lösungsmittel für Nitro- und Acetylcelluloselacke wurde bereits Bd. I, 755, erwähnt. Hinzugefügt sei, daß sich das Produkt weitgehend mit Alkohol, Benzol verschneiden läßt. Sie ist auch Gegenstand des *A. P.* 1 644 419 [1925] der CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP. sowie des *A. P.* 1 618 481 [1925] der ATLAS POWDER CO., Wilmington. Die Verbindung dient auch als Lösungsmittel bei der Fabrikation von Formaldehyd-Harnstoff-Harzen (*I. G.*, *F. P.* 641 420 [1926]).

Ähnliche Verwendung findet auch der Glykolmonoäthyläther, Lösungsmittel G. A. der *I. G.* Darstellung durch Erhitzen von Äthylenoxyd mit Alkohol unter Zusatz von etwas Natriumacetat und Essigsäure (*I. G.*, *E. P.* 271 169 [1926]). Das Handelsprodukt der *I. G.* siedet bei 126 bis 138°; D^{15} 0,9382; Fp 40°; in den übrigen Eigenschaften dem Glykolmonomethyläther ähnlich (A. NOLL, a. a. O.). Die CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP. stellt anscheinend ihr Produkt (Cellosolve) durch Erhitzen von Glykol mit Diäthylsulfat und Ätznatron dar (*A. P.* 1 614 883 [1924]). Nitrocelluloselacke aus der Verbindung s. THE ATLAS POWDER CO., Wilmington, *A. P.* 1 618 481 [1925]. Untersuchung von Lacken, die mit Hilfe des Äthers aus Kolophonium, Kauri-, Dammar- und Pontianacharz, Schellack u. s. w. hergestellt sind, s. E. W. REID und H. E. HOFMANN, *Ind. engin. Chem.* 20, 497 [1928]. Verwendung zum Mustern von Garnen und Geweben, die ganz oder teilweise aus Celluloseestern bestehen, s. BLEACHERS ASSOCIATION LTD., Manchester, u. a., *E. P.* 301 568 [1927], zum Lösen von Direktfarbstoffen s. H. T. BÖHME AKT.-GES., *E. P.* 301 824 [1928]. Verwendung zum Lösen von Arzneimitteln, wie Campher, Schlafmitteln der Barbitursäurereihe u. s. w. für subcutane und intramuskuläre Injektionen s. *I. G.*, *D. R. P.* 446 290 [1927], 447 161 [1925]; *Schw. P.* 122 188, 123 862 [1926]. Die Lösungen sind haltbar und mischen sich mit Wasser und Serum. Das Aluminat des Glykolmonoäthyläthers ist ein Katalysator, der z. B. Acetaldehyd zu 85–90% in Essigester, Benzaldehyd in Benzoesäurebenzylester überführt (CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., *A. P.* 1 630 593 [1925]).

Glykolmonopropyläther, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7$, Kp_{740} 151,5–152°; D_4^{20} 0,9135; dient zur Herstellung von Lacken (THE ATLAS POWDER CO., Wilmington, *A. P.* 1 618 482 [1925]). Glykolmonobutyläther, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_4H_9$, wird durch Erhitzen von Äthylenoxyd mit Butylalkohol und etwas Schwefelsäure unter Druck erhalten (*I. G.*, *E. P.* 271 169 [1926]). Unter dem Namen Butyl-Cellosolve im Handel (CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP.). Siehe ATLAS POWDER CO., *A. P.* 1 618 483 [1925]; E. W. REID und H. E. HOFMANN, *Ind. engin. Chem.* 20, 497 [1928] Glykolmonophenyläther, *Kp* 237°; Kp_{80} 165°, wird im *D. R. P.* 459 311 [1926] der *I. G.* zur Herstellung von Lösungs- und Gelatinierungsmitteln verwendet. Schließlich stellt man aus Natriumbenzylat und Äthylenchlorhydrin oder aus Glykolkalium und Benzylchlorid den Glykolmonobenzyläther her (Kp_{15} 132–135°), der als Antiscabiaticum empfohlen wird (WINTHROP CHEMICAL CO., Inc., New York, *A. P.* 1 651 458 [1926]).

Glykolester. Glykolmonoacetat entsteht in guter Ausbeute aus Äthylenoxyd und Eisessig bei Zusatz von etwas Schwefelsäure (*I. G.*, *E. P.* 292 059 [1927]) oder durch Erhitzen der Komponenten unter Zusatz von 3% Natriumacetat auf 120° (*I. G.*, *E. P.* 265 233 [1927]). Im Handel als Glykoester (C. P. VAN HOEK, *Farben Ztg.* 31, 2885 [1926]), Verwendung als Lösungsmittel, z. B. bei Darstellung von Harzen aus Harnstoff und Formaldehyd (*I. G.*, *F. P.* 641 420 [1926]).

Glykoldiacetat, *Kp* 181–183°; D_4^{23} 1,1028 (M. TILITSCHEJEW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* 58, 447 [1926]) erhält man z. B. aus Vinylacetat und Glykol (*Consortium*, *F. P.* 653 705), und analog entsteht aus Vinylbutyrat und Glykolmonoacetat das Glykolacetatbutyrat. Glykoldiacetat, -dipropionat, -dibutyrat sind Quellungsmittel für Kautschuk (G. ST. WHITBY, *Chem. Ztrlbl.* 1928, II, 857).

Glykolmethylätheracetat. Das technische Produkt der *I. G.* hat *Kp* 130–145°. D^{15} 0,9926; Flammp. 44°; mischbar mit Wasser (A. NOLL, Der chemisch-technische Fabrikant 25, 76 [1928]). Verwendung zur Herstellung von Celluloseacetatmassen und -lösungen: *I. G.*, *E. P.* 278 735 [1926], von sterilen, haltbaren, mit Wasser mischbaren Arzneimittellösungen: *I. G*, *D. R. P.* 446 290 [1927], 447 161 [1925]; *Schw. P.* 122 188, 123 862 [1926]. Verwendung des Glykolmethyläther-formiats (-acetats, -phthalats) als Lösungsmittel für Celluloseacetat: *I. G.*, *E. P.* 279 971 [1926]. Technisches Glykoläthylätheracetat der *I. G.* hat *Kp* 150–160°; D^{15} 0,9800; Flammp. 47° (A. NOLL, a. a. O.) und ist ein Lösungsmittel für viele Naturharze (E. W. REID und H. E. HOFMANN, a. a. O.). Ganz allgemein sind die Ameisensäure-, Essigsäure- und Propionsäureester der Glykolmonoalkyläther gute Lösungsmittel für Celluloseester, Harze, Sikkative, Farben, Fette, Öle, Kautschuk u. s. w. (*I. G.*, *E. P.* 251 303 [1926]). Glykolisoamylätherbenzoat ist Eufixin (C. P. VAN HOEK, a. a. O.). Glykolsalicylat (Spirosal) ist auch als Rheumacylal (C. P. VAN HOEK) im Handel. Naphthensäuremonoglykolester ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel. Die Lösung soll in der Therapie sowie als Insektenvertilgungsmittel Verwendung finden (ERDÖL- UND KOHLE-VERWERTUNGS-AKT.-GES., Berlin, und F. ZERNIK, *D. R. P.* 375 533 [1922]; *A. P.* 1 652 339 [1923]). Über Verwendung von Glykoldinitrat in Sprengstoffgemischen s. Fortschrittsbericht der *Chem.-Ztg.* 53, 14 [1919]. Glykoldistearinat (*Schmelzp.* 57°) ist Tegin (TH. GOLDSCHMIDT A.-G., Essen), als Salbengrundlage empfohlen.

Äthylenoxyd (s. auch Bd. I, 756). Darstellung aus Äthylenchlorhydrin mit starker Alkalilauge s. BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD., K. H. SAUNDERS und H. WIGNALL, *E. P.* 286 850 [1927]. Die Verbindung wird als Räuchermittel zur Insektenbekämpfung empfohlen. Sie wirkt besser als Schwefelkohlenstoff und

Tetrachlorkohlenstoff und schädigt weder Nahrungsmittel noch die menschliche Gesundheit, hat aber den Nachteil, stärker als andere Mittel die Keimkraft (z. B. von Weizen) zu schädigen (R. T. COTTON und R. C. ROACK, *Ind. engin. Chem.* **20**, 805 [1928]; L. F. HOYT, ebenda **20**, 835 [1928]). Äthylenoxyd dient zur Darstellung von Glykolmonoalkyläthern (s. o.) und von Diäthylenglykolmonoäthyläther (Kp_{760} etwa 190°) (CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., New York, *F. P.* 605 049 [1925]; *I. G.*, *E. P.* 271 169 [1926]), ferner von Glykolmonoacetat (s. o.) und Dioxin (Bd. **III**, 695). Es kondensiert sich mit mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Erythrit, Sorbit, Hexosen, Cellulose u. s. w. (*I. G.*, *F. P.* 650 973 [1926]; s. auch *F. P.* 652 383 [1928]). Die Darstellung von Cholin aus Äthylenoxyd s. WÜRTZ, *A. Suppl.* **6**, 201 [1868]. Darstellung von Oxyalkylaminen wie Triäthanolamin s. *I. G.*, *E. P.* 306 563 [1927]; *F. P.* 650 574 [1928]; Cyclohexyläthanolamin (aus Cyclohexylamin; für geformte Massen aus Casein) s. *I. G.*, *F. P.* 638 023 [1927]. Darstellung von Kunstseidefarbstoffen aus 1,4-Diaminoanthrachinon mit Äthylenoxyd s. H. DREYFUS, *F. P.* 627 071 [1927].

Äthylenchlorhydrin (s. auch Bd. **I**, 756); Kp_{760} 128,60°, als Enodrin im Handel (C. P. VAN HOEK, *Farben Ztg.* **31**, 2885 [1926]). Gibt mit Wasser ein azeotropes Gemisch vom *Kp* 97,85°. Wird bei Herstellung geformter Massen, Kunsthorn u. s. w. aus Nitrocellulose und Casein gebraucht (F. SCHMIDT, *D. R. P.* 457 235 [1923]; *F. P.* 612 335 [1926]). Durch Behandlung mit seinem Dampf kann man Samen, Saatkartoffeln, Stecklinge zum schnellen Keimen bringen (BOYCE, THOMPSON INSTITUTE FOR PLANT RESEARCH, Inc., *A. P.* 1 628 035 [1926]), auch das Ruhestadium von Flieder, Gladiolen u. s. w. abkürzen (F. E. DENNY, *Journ. Soc. chem. Ind.* **47**, I, 239 [1928]). Äthylenchlorhydrin läßt sich mit Seifen emulgieren und erhöht ihre Reinigungskraft (A. V. BLOM, *D. R. P.* 466 301 [1924]). Es dient zur Fabrikation von Äthylenoxyd, Dioxan u. s. w. Mit Natriumarsenit setzt es sich zu β-Oxyäthyl-arsinsäure um (LES ÉTABLISSEMENTS POULENC FRÈRES, Paris, und C. OECHSLIN, *F. P.* 556 366 [1921]; *E. P.* 191 028 [1922]; W. und A. NEKRASSOW, *B.* **61**, 1816 [1928]; G. SCHERLIN und E. EPSTEIN, *B.* **61**, 1821 [1928]; G. A. C. GOUGH und H. KNIG, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 2426). Man braucht es zur Gewinnung von Salicylsäureglykolestern (Spirosal) (*Bayer*, *D. R. P.* 173 776), von Oberflächenanaesthetica (*I. G.*, *E. P.* 260 605 [1926]; *Schw. P.* 123 597, 124 690, 124 691 [1926]). Mit 2-Amino-pyridin kondensiert es sich zu Dihydropyrimidazol, (Strukturformel: N, CH_2, N, CH_2) (A. E. TSCHITSCHIBABIN, *D. R. P.* 451 733 [1923]). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen s. *I. G.*, *D. R. P.* 443 340 [1923]; *E. P.* 266 940 [1926]; *F. P.* 616 100 [1926]; *Schw. P.* 122 067, 124 574 [1926]; *E. P.* 263 178, 275 636 [1927]; H. DREYFUS, *E. P.* 285 969 [1926]; BRITISH CELANESE LTD., London, und H. CH. OLPIN, *E. P.* 285 641 [1927]. Hingewiesen sei auf die bemerkenswerte Giftigkeit des Äthylenchlorhydrins. Die Wirkung tritt nicht sogleich beim Einatmen, sondern erst nach einiger Zeit ein (F. KOELSCH, Zentralblatt Gewerbehygiene, Unfallverhütung **14**, 312 [1927]).

Colorimetrische Bestimmung: Man mischt die Lösung mit Diazobenzolsulfosäure, erwärmt auf 25°, macht alkalisch und erwärmt auf 50°. Die entstandene Rotfärbung vergleicht man mit Standardlösungen bestimmten Gehalts. Methode ist bis auf 0,25% genau (M. SAPADINSKY, *Ztschr. analyt. Chem.* **74**, 273 [1928]).

Literatur: K. BRAUN, Fettglycerin, Gärungsglycerin, Äthylenglykol, Gewinnungsverfahren und Konkurrenzkampf. Dtsch. Parfümerie-Ztg. **14**, 177 [1928]. — A. BRESSER, *Kunststoffe* **17**. 276 [1927]. — F. C. FAIRBROTHER, Die chemische und wirtschaftliche Bedeutung des Äthylenglykols. Ind. Chemist chem. Manufacturer 4, 179 [1928]. — J. W. LAWRIE, Glycerol and the Glykols. New York 1928.

G. Cohn.

Glykolsäure, Oxyessigsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, 1848 von A. STRECKER (*A.* **68**, 50) aus Glykokoll durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten, krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, aus Äther in Blättern. Sie schmilzt bei 79—80°

und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. In reinstem Zustande luftbeständig, anderenfalls hygroskopisch. Zur Verminderung der Hygroskopizität kann man der krystallisierenden Lösung etwas Eiweiß, Casein, Gelatine u. s. w. zusetzen, so daß sich die Krystalle mit einem Häutchen des Kolloids überziehen (ELEKTROCHEMISCHE WERKE G. M. B. H., Berlin, und DREIBRODT, *D. R. P.* 304 087 [1917]).

Glykolsäure liefert bei Einwirkung von Hitze, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Anhydride, ein Anhydrid, $C_4H_6O_5$, vom *Schmelzp.* 128 – 130°, ein Polyglykolid, $(C_2H_2O_2)x$, vom *Schmelzp.* 223°, Diglykolid, $\begin{matrix} CH_2 \cdot O \cdot CO \\ | \quad\quad\quad | \\ CO \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}$, vom *Schmelzp.* 86 – 87° und Diglykolsäure, $O(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Die Oxydation von Glykolsäure mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalz gibt Glyoxylsäure (J. H. H. FENTON und H. O. JONES, *Journ. chem. Soc. London* 77, 70 [1900]; ST. GOLDSCHMIDT, P. ASKENASY und SP. PIERROS, *B.* 61, 223 [1928]), mit Salpetersäure Oxalsäure. Von Zink und Schwefelsäure wird Glykolsäure zu Essigsäure reduziert. Charakteristisch für die Säure ist ihr Calciumsalz, $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4 H_2O$, Nadeln, die sich bei 15° in 80 Tl., bei 100° in 19 Tl. Wasser lösen.

Glykolsäure findet sich in unreifen Weintrauben, im Zuckerrohrsaft, in dem sie 75 – 80% der Gesamtacidität bedingt, in Wollschweißsalzen. Sie entsteht bei der Oxydation von Alkohol (DEBUS, 1856) und ist deshalb in reichlicher Menge in den Abfallflüssigkeiten, die bei der Fabrikation des Knallquecksilbers entstehen, enthalten. Sie entsteht weiter durch Oxydation von Glykol, Glycerin und vielen Zuckerarten (Arabinose, Glucose, Fructose, Galaktose, Mannose, Milchzucker u. s. w.). Man erhält sie aus Chloressigsäure beim Kochen mit Wasser oder Alkalien (A. KEKULÉ, 1858), aus Glyoxal bei Behandlung mit Kalkwasser in der Kälte, aus Glyoxylsäure beim Kochen mit Kalkwasser neben Oxalsäure. Aus letzterer Säure entsteht sie durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure sowie mit Chromosulfatlösung (W. TRAUBE und W. LANGE, *B.* 58, 2773 [1925]) oder elektrolytisch (L. BALBIANO und A. ALESSI, *Gazz. Chim. Ital.* 12, 191 [1882]; S. AVERY und B. DALES *B.* 32, 2237 [1899]). Man kann sie schließlich durch Einwirkung von Blausäure auf Formaldehyd und Verseifung des entstandenen Glykolsäurenitrils gewinnen (H. FRANZEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 86, 133 [1912]; K. POLSTORFF und K. MEYER, *B.* 45, 1905 [1912]). Ein Teil der vielen Bildungsweisen ist zu technischen Darstellungsverfahren ausgebaut worden.

Darstellung im kleinen. Hierfür ist Chloressigsäure das beste Ausgangsmaterial. Man kocht z. B. eine 5%ige Lösung der Säure längere Zeit am Rückflußkühler, verdunstet zur Trockne, dampft den Rückstand mehrere Male mit Wasser ab und läßt im Vakuumexsiccator erstarren (R. FITTIG und G. C. THOMSON, *A.* 200, 76 [1880]). Die Darstellung durch Kochen von 500 *g* Chloressigsäure mit 4 *l* Wasser und 560 *g* Calciumcarbonat liefert auf ziemlich mühsamem Wege das reine Calciumsalz der Glykolsäure, das man dann mit Oxalsäure zerlegt (A. HÖLZER, *B.* 16, 2955 [1883]). Der Ersatz des Calciumcarbonats durch Bariumcarbonat hat den Vorteil, daß man das Barium in üblicher Weise quantitativ entfernen kann; doch sind bei diesem Verfahren noch größere Flüssigkeitsmengen zu bewältigen (E. J. WITZEMAN, *Journ. Amer. chem. Soc.* 39, 109 [1917]). Darstellung durch Kochen von chloressigsaurem Kalium mit Wasser s. COHMAN, *Proced. chem. Soc.* 1892, 72. Der Verfasser entzieht dem Verdampfungsrückstand die Glykolsäure durch Aceton. Immer bleibt die Darstellung der Glykolsäure aus Chloressigsäure mühsam, trotz guter Ausbeute, weil zuviel Flüssigkeit zu verdampfen ist.

Darstellung im großen. Sehr sorgfältig ausgearbeitet ist die Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure (*Scheideanstalt, D. R. P.* 194 038, 204 787 [1903], 239 312, 243 746 [1910]; s. auch F. REINHOLD, *F. P.* 378 276 [1907]). Als Zersetzungszellen dienen 4eckige Bleikästen, als Kathoden zweckmäßig Akkumulatorengitterplatten, die auf den Längsseiten der Kästen aufgelötet sind. Anodenflüssigkeit, durch Diaphragma vom Kathodenraum getrennt, ist 25%ige Schwefelsäure. Der Katholyt enthält 1,3 *kg* Oxalsäure, 530 cm^3 *konz.* Schwefelsäure und 8 *l* Wasser. Während der Elektrolyse wird er zeitweilig mit 5 Portionen zu 1 – 1,1 *kg* Oxalsäure aufgefüllt, so daß im ganzen etwa 5,3 *kg* Säure pro Zelle verbraucht werden. Bei einer Stromstärke von 150 *Amp.* beträgt die Dauer der Elektrolyse $37\frac{1}{2}^h$. Material- und Stromausbeute über 80%. Dazu ist noch zu bemerken, daß man vorteilhaft die Schwefelsäure durch Salzsäure ersetzt, weil man dann die Reaktionslösung direkt abdampfen kann. Auch kann man die Stromstärke unbeschadet der Ausbeute bis auf 500 *Amp.* pro 1 m^2 erhöhen, wodurch die Dauer des Verfahrens abgekürzt wird. Die erhaltenen Lösungen können 40% Glykolsäure und mehr enthalten. Das Verfahren ist gut; doch müssen die Kosten für Oxalsäure und Strom billig sein, wenn die Glykolsäure mit der Weinsäure, die sie hauptsächlich zu ersetzen bestimmt ist, konkurrenzfähig sein soll (V. TOJA und U. CEVA, *Giorn. Chim. ind. appl.* 8, 3 [1926]).

Oxalsäureester gibt bei katalytischer Hydrierung Glykolsäureäthylester (s. u.), den man in üblicher Weise verseift (*I. G., D. R. P.* 459 603 [1925]).

Auch Glyoxylsäure (s. d.) gibt bei der Hydrierung gute Ausbeuten an Glykolsäure. Man schüttelt in einem verkupferten Autoklaven eine schwach alkalische 82%ige Lösung von glyoxylsaurem Natrium mit Wasserstoff unter sorgfältigem Ausschluß von Luft unter 140 *Atm.* Druck bei 100° in Gegenwart von Nickelpulver, das durch Erhitzen von Nickelcarbonat mit Wasserstoff bei etwa 320° erhalten ist. Im Laufe von 46[h] sind 93% der Glyoxylsäure in Glykolsäure übergegangen (*I. G.*, *D. R. P.* 459 602 [1925]). Die *I. G.* bringt Glykolsäure in den Handel.

Die übrigen Verfahren zur Darstellung der Säure dürften z. Z. ohne Bedeutung sein. Acetylentetrachlorid und Trichloräthylen (Bd. **I**, 156, 159) geben bei der Verseifung mit Alkalien oder Erdalkalien Glykolsaure: $C_2HCl_3 + 4\,NaOH = HO \cdot CH_2 \cdot CO_2Na + 3\,NaCl + H_2O$ (*Consortium, D. R. P.* 257 878 [1912]). Man erhitzt z. B. 300 Tl. Trichloräthylen mit 500 Tl. Kalk und 2500 Tl. Wasser im Rührautoklaven 9[h] auf 175—200°, ev. unter Zusatz von etwas Kupfer, das beschleunigend wirkt. Das Verfahren stellt sich sicher zu teuer, weil zuviel Chlor dem eigentlichen Zweck verlorengeht. Aussichtslos erscheint auch das Bemühen, lävulosehaltige Kohlenhydrate mit Luft und Salpetersäure bei mäßig erhöhter Temperatur unter Druck zu Glykolsäure zu oxydieren (F. J. RANKIN, *A. P.* 1 520 885 [1921]). Doch entsteht bei dem Prozeß auch Weinsäure, die gut verwertbar ist.

Verwendung. Glykolsäure findet in der Zeugdruckerei Verwendung als Ersatz der Weinsäure, weil sie ein großes Lösungsvermögen für Farbstofftannate hat und diese infolgedessen tiefer in die Faser eindringen läßt (L. DISERENS, Rev. gén. des Matières colorantes **23**, 117 [1919]). Sie soll die Haltbarkeit der Färbung erhöhen und, in der Anilinschwarzfärberei angewandt, die Faser schonen. Glykolsäure könnte auch in der Getränkeindustrie und Backpulverfabrikation die Weinsäure ersetzen (J. GROSSFELD, *Ztschr. Kohlensäure* **26**, 7, 324 [1920]). Sie wird zum Frischhalten von Fleisch, Geflügel, Fischen, Eiern u. s. w. empfohlen (G. SCHEIB und M. KOCH, *D. R. P.* 386 917 [1922]; *F. P.* 556 064 [1922]). Weiter soll sie zur Reinigung und Haltbarmachung der Kupferoxydammoniaklösung für Kunstseidefabrikation dienen (BRITISH CELLULOSE SYNDICATE LTD. und V. E. MERTZ, *D. R. P.* 250 596) und dem Spinnbad für Kunstseidefäden zugesetzt werden (VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AKT.-GES., Elberfeld, *D. R. P.* 274 550 [1912]). Verwendung als Zusatz zu Pflanzenschutzmitteln und Saatgutbeizen: A. W. BEER *F. P.* 580 438 [1923]. *Riedel* (*D. R. P.* 281 902 [1913]) empfiehlt Glykolsäure (wie auch Glykolid) als Kondensationsmittel, z. B. zur Herstellung von Acrolein aus Glycerin, von Brenztraubensäure aus Weinsäure, von Dipenten aus Terpinol. THE CALIFORNIA CAP COMP. (*Can. P.* 235 148 [1923]) will die Glykolsäure, die bei der Fabrikation von Knallquecksilber entsteht, zu Oxalsäure oxydieren.

Harzartige Kondensationsprodukte aus Glykolsäure und Naphthalin, mittels Phosphorpentoxyds erhalten, die als Schellackersatz zu brauchen sind und bei der Sulfurierung künstliche Gerbstoffe liefern, stellen die ELEKTROCHEMISCHEN WERKE G. M. B. H., Berlin, H. BOSSHARD und D. STRAUSS dar (*D. R. P.* 354 864 [1919]; *E. P.* 171 956 [1921]). Auf gleichem Wege erhält man Gerbstoffe aus Naphthalinsulfosäuren (dieselben, *D. R. P.* 386 930 [1918]; *E. P.* 158 512 [1921]; *I. G.*, *D. R. P.* 433 163 [1924]). Harze gewinnt man in ähnlicher Weise aus Halogennaphthalinen (ELEKTROCHEM. WERKE, H. BOSSHARD und D. STRAUSS, *D. R. P.* 398 256 [1920]) und Gerbmittel durch Kondensation von Glykolsäure (Glykolid) mit Tetrahydronaphthalin und Sulfurierung der Reaktionsprodukte (dieselben, *D. R. P.* 380 593 [1920]). Aus den Anhydriden der Glykolsäure erhält man durch Erhitzen mit Phenetidin Glykolylphenetidin (*M. L. B.*, *D. R. P.* 306 938 [1916]; *Ö. P.* 82497 [1917]).

Ammoniumglykolat (R. ESCALES und H. KÖPKE, *D. R. P.* 247 240 [1910]) dient zum Fixieren von Wollfarbstoffen. Das glykolsaure Aluminium, nicht zerfließlich, ist ein Ersatz für Aluminiumacetat (CHEMISCHE WERKE VORM. Dr. HEINRICH BYK, *D. R. P.* 245 490 [1910]) und soll gleich dem glykolsauren Zinn für den Druck von Alizarin und Alizarinorange Verwendung finden (O. DIEHL, *Färb. Ztg.* **1914**, 138). Antimonverbindungen der Glykolsäure (Natriumantimonylglykolat) stellen die CHEMISCHEN WERKE VORM. Dr. HEINRICH BYK (*D. R. P.* 260 897, 263 455

[1911]) gleichfalls für Druckereizwecke her. Desgleichen Verbindungen aus Glykolsäure und Titansäure (*D. R. P.* 256858 [1911]).

Analytisches. Nachweis von Glykolsäure durch Farbreaktionen: DENIGÈS, *Bull. Soc. chim. France* [4] 5, 648 [1909]; *Ann. Chim.* [8] 18, 180 [1909]. Mit Naphthoresorcin und Salzsäure erhitzt, gibt Glykolsäure einen violetten bzw. roten Farbstoff (G. BAUR, *B.* 46, 852 [1913]). Nachweis als Phenylhydrazid: P. MAYER, *Ztschr. physiol. Chem.* 38, 141 [1903].

Glykolsäureäthylester. $HO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{760} 160° (korr.); D^{23} 1,0826. Man erhält den Ester leicht durch Kochen von Glykolsäure mit absolutem Alkohol, der 1% Chlorwasserstoff enthält (E. FISCHER und A. SPEIER, *B.* 28, 3254, 3256 [1895]) sowie durch 24stündiges Kochen von 100 Tl. Glykolsäure mit 100 Tl. absolutem Alkohol und 75 Tl. entwässertem Kupfersulfat (E. CLEMMENSEN und A. H. C. HEITMANN, *Amer. Chem. Journ.* 42, 326 [1909]). Im großen stellt man ihn besser aus Oxalsäurediäthylester durch Behandlung mit Wasserstoff dar. Man leitet 1 *Vol.* dampfförmigen Ester mit 35 *Vol.* Wasserstoff bei 210—220° über einen Katalysator, der durch Erhitzen eines Gemisches von Kupfercarbonat mit 2% Chromtrioxyd mit Wasserstoff auf 200—220° gewonnen und auf Glasrohrstücken niedergeschlagen ist, u. zw. so schnell, daß der *Vol.*-Inhalt des Kontaktraumes etwa 70mal in 1^h erneuert wird. Die Gase werden dann abgekühlt und die abgeschiedene Flüssigkeit fraktioniert. Ausbeute 70% des verbrauchten Oxalesters. Daneben entsteht Alkohol (*I. G., D. R. P.* 459603 [1925]).

Der Ester ist ein Lösungsmittel für Nitro- und Acetylcellulose, Harze u. s. w. (BYK-GULDENWERRE, CHEM. FABRIK AKT.-GES., Berlin, *D. R. P.* 381413 [1913]). Man setzt ihn auch Acetylcelluloselösungen zu, die zur Herstellung abwaschbarer Wäsche dienen, weil er dann eine beim Verdunsten häufig eintretende Bläschenbildung verhindert (BYK-GULDENWERKE, *D. R. P.* 356590 [1919]). Verwendung neben anderen Mitteln zum Reinigen von Gewehrläufen (J. WAGNER, *D. R. P.* 445189 [1926]). Der Ester kann leicht zu Glyoxylsäureäthylester oxydiert werden (C. H. BOEHRINGER SOHN, CHEM. FABR., Nieder-Ingelheim a. Rh., *A. P.* 1614195 [1925]; *F. P.* 593470 [1925]).

Acetylglykolsäureäthylester, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{760} 175 bis 177°; D^{17} 1,0993; dargestellt durch Erhitzen von Chloressigester mit trockenem Natriumacetat, ist ein Lösungsmittel für Acetylcellulose.

Glykolsäurebutylester, $HO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$. Man erhitzt ein Gemisch von 472 Tl. technischer Chloressigsäure mit 292 Tl. Soda (15% Wassergehalt) allmählich, bis eine Außentemperatur von 160° erreicht ist, und verestert direkt mit Butylalkohol und Schwefelsäure (ALEXANDER WACKER GES. FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, G. M. B. H., München, *D. R. P.* 463139 [1926]). Weichmachungsmittel für Lacke.

Glykolsäurementhylester (*Bayer, D. R. P.* 136411 [1901]) wird gegen Reizzustände des Magens empfohlen, Coryfin (*Bayer*) ist Äthylglykolsäurementhylester, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_{19}$ (*Bayer, D. R. P.* 191547 [1906]). Gegen Kopfschmerz, Schnupfen, Rachenkatarrh. Diglykolsäurechininester,



$$O(CH_2 \cdot CO \cdot C_{20}H_{23}O_2N_2)_2,$$

ist als Sulfat unter dem Namen Insipin als geschmackloses Chininpräparat auf den Markt gekommen (*Boehringer, D. R. P.* 237450 [1909]). *G. Cohn.*

Glyksalz ist ein Calciumchlorid und Milchzucker enthaltendes Brausesalz, Kalkpräparat. *Dohrn.*

Glyoxal, $HOC \cdot COH$, bildet gelbe Prismen, die bei starker Abkühlung weiß werden. Die Substanz wird bei 10° opak und schmilzt bei 15° zu einer gelben Flüssigkeit; Kp_{776} 51°; D^{20} 1,14. Die Dämpfe sind smaragdgrün, riechen erst stechend, dann süßlich und brennen mit violetter Farbe (C. HARRIES und P. TEMME, *B.* 40, 166 [1907]).

Beim Aufbewahren oder bei Einwirkung von wenig Wasser geht Glyoxal in Paraglyoxal, $(C_2H_2O_2)_x$, eine feste, ganz unlösliche Substanz, über. Dampft man eine wässerige Glyoxallösung ein,

so resultiert Polyglyoxal, $(C_2H_2O_2)_x$, eine wasserhaltige, amorphe, durchsichtige, schwach gelbliche Verbindung, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, die aber nach dem Trocknen bei 110—120° sich nur noch langsam in kaltem Wasser löst. Polyglyoxal stellt die Form dar, in der man Glyoxal gewöhnlich erhält. Außerdem existiert noch ein trimeres Glyoxal, das dem Polyglyoxal ähnelt. Alle diese Modifikationen liefern bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd das monomolekulare Glyoxal. Eben dieses entsteht auch beim direkten Erhitzen von polymerem, wasserfreiem Glyoxal (G. HARRIES, *B.* **46**, 295 [1913]) sowie beim Erhitzen mit Safrol, Anethol, Phenetol u. s. w. (K. HESS und C. UIBRIG, *B.* **50**, 365 [1917]). Glyoxal verbindet sich, seiner Aldehydnatur entsprechend, mit Bisulfiten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Glyoxalsäure und Oxalsäure. Mit Alkalien gibt es Glykolsäure: $HOC \cdot COH \rightarrow HO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (CANNIZZAROsche Reaktion). Es lagert in üblicher Weise Blausäure an; das entstehende Cyanhydrin kann zu Traubensäure und Mesoweinsäure verseift werden (F. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **15**, 471 [1894]). Ammoniak gibt Glyoxalin $\begin{matrix} CH—NH \\ \| \\ CH — N \end{matrix} \!\!>\! CH$. Bei der Einwirkung von Anilin auf Glyoxalbisulfit erhält man Anilinoessigsäureanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (O. HINSBERG, *B.* **21**, 110, 112 [1888]), neben Anilinoessigsäure (O. HINSBERG, *B.* **41**, 1369 [1908]). Mit o-Phenylendiamin entsteht Chinoxalin (O. HINSBERG, *A.* **237**, 333 [1887]).

Glyoxal entsteht bei der Oxydation von Alkohol, Acetaldehyd, Paraldehyd mit verdünnter Schwefelsäure (H. DEBUS, *A.* **100**, 5 [1856]; **102**, 20 [1857]; LJUBAWIN, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **7**, 249 [1875]; **10**, 1366 [1878]; **13**, 496 [1881]; L. SPIEGEL, *Chem.-Ztg.* **19**, 1423 [1895]). Aus Weinsäure erhält man es durch Belichtung der wässerigen Lösung in Gegenwart von Uranoxyd (C. NEUBERG, *Biochem. Ztschr.* **13**, 317 [1908]), Eisenchlorid (A. BENRATH, *A.* **382**, 227 [1911]) oder Eisenalaun (A. BENRATH, *Journ. prakt. Chem.* [2] **96**, 196 [1917]). Dioxyweinsaures Natrium gibt beim Erhitzen mit Natriumbisulfitlösung Glyoxal-Natriumbisulfit (O. HINSBERG. *B.* **24**, 3236 [1891]).

Zur Darstellung im kleinen mischt man 25 *g* Paraldehyd mit 25 *g* Wasser und unterschichtet die Lösung erst mit 20 cm^3 Salpetersäure (*D* 1,37), dann mit 1 cm^3 rauchender Salpetersäure (LJUBAWIN). Nach 5—8tägigem Stehen dampft man ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, behandelt ihn mit Calciumcarbonat, verdampft das Filtrat auf 35—50 cm^3, fällt mit möglichst wenig Bleiessig Verunreinigungen, entfernt den Kalk aus der filtrierten Lösung mit Oxalsäure und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade (R. DE FORCRAND, *Bull. Soc. chim. France* [2] **41**, 242 [1884]).

Zur Darstellung im großen geht man vom Acetylen aus, das durch Ozon unter geeigneten Bedingungen zu Glyoxal oxydiert wird (A. WOHL und K. BRÄUNIG, *D. R. P.* 324 202 [1916]; *E. P.* 157 329 [1921]; *Chem.-Ztg.* **44**, 157 [1920]; CHEM. FABRIK GRÜNAU LANDSHOFF & MEYER, AKT.-GES. und *Scheideanstalt*, *Ö. P.* 81297 [1917]). Haupterfordernis für gefahrloses Arbeiten ist eine passende Verdünnung der Gase. Die verwendete Luft enthält z. B. 12—13 *g* Ozon in 1 m^3; der eingeleitete Acetylenstrom entspricht 16—18 *g* pro 1 m^3. Man gewinnt pro 1^h 155—190 *g* Glyoxal neben 107—122 *g* Ameisensäure. 85—90% des Ozons sind in Reaktion getreten. Die Reaktionsprodukte werden den Gasen durch Einblasen von fein verstäubtem Wasser entzogen; dabei bilden sich dichte Nebel, die an Prallflächen niedergeschlagen werden. Die abfließende Flüssigkeit enthält 1,5—2% Glyoxal. Stärkere Konzentrationen erzielt man, wenn man statt Wasser eine Lösung von Glyoxal und Ameisensäure, einer früheren Charge entstammend, einbläst. Da der Stickstoff der Luft zum Teil in Salpetersäure übergegangen ist, muß das Eindampfen der Flüssigkeit unter Zusatz von Calciumcarbonat stattfinden, so daß das entstehende Glyoxal Calciumnitrat enthält.

t. Meer (*D. R. P.* 362 743 [1919]) geht vom Acetylentetrachlorid aus. Dieses gibt mit rauchender Schwefelsäure (65% SO_3) bei Gegenwart von Quecksilber- oder Kupfersulfat bei 50—60° das sog. Glyoxalsulfat, $SO_2\!\left<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>\!CH \cdot CH\!\left<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>\!SO_2$ (Nadeln; *Schmelzp.* 176—177°), das beim Erhitzen mit Wasser Glyoxal abspaltet. Glyoxalsulfat selbst kann als Ausgangsmaterial von anderen Glyoxalverbindungen (Tetraacetat, Tetraacetal) dienen (H. O. L. FISCHER und C. TAUBE, *B.* **59**, 851 [1926]).

Es sei bemerkt, daß man Acetylen mit Hilfe von Goldchlorid glatt zu Glyoxal oxydieren kann. Man leitet das Gas in eine 2%ige Lösung des Salzes ein (K. KINDLER, *D. R. P.* 362 745 [1921]; *B.* **54**, 647 [1921]). Eine technische Ausbeutung des Verfahrens erscheint ausgeschlossen.

Verwendung. Die Darstellung von Traubensäure aus Glyoxal ist z. Z. noch nicht ökonomisch durchführbar. Glyoxal kann zur Gewinnung von Resolen aus Phenolen dienen (BAKELITE G. M. B. H., Berlin, *D. R. P.* 474 729 [1925]) sowie zur Fabrikation von Caseinmassen (aus Casein und Methyldiphenylamin) (*I. G.*, *E. P.*

279 863 [1927]). Aus Glyoxal-Natriumdisulfit erhält man durch Kochen mit N-Methyl-p-aminophenol und Wasser 5-Oxy-methyloxindol (*Schmelzp.* 186—187°) und p-Oxyphenylmethylglycin (*Schmelzp.* 130—131°) (*Merck, D.R.P.* 421 386 [1924]). Aus Glyoxal-Natriumdisulfit kann man ferner Tetraoxychinon und Rhodizonsäure gewinnen, die möglicherweise noch technische Bedeutung erlangen können (*M. L. B., D. R. P.* 368 741, 370 222, 371 144, 371 145, 371 146 [1921]; B. HOMOLKA, *B.* **54**, 1393 [1921]). Darstellung von Anthrachinonküpenfarben mittels Glyoxals: *BASF, E. P.* 220 216 [1923], von Küpenfarben aus Anthronverbindungen und Glyoxalsulfat: GRASSELLI DYESTUFF CORP., New York, *A. P.* 1 646 782 [1926]; von Thiazolfarbstoffen: *I. G., E. P.* 262 141 [1926]. *G. Cohn.*

Glyoxylsäure, $HOC \cdot CO_2H$, ist ein zäher Sirup, als Hydrat, $(HO)_2CH \cdot CO_2H$, schiefe Prismen bildend. Die Verbindung schmilzt leicht beim Erhitzen und ist in Wasser leicht löslich. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen unter Spiegelbildung. Die Oxydation mit Salpetersäure liefert Oxalsäure, Reduktion mit Zink und Wasser Glykolsäure, mit Zinkstaub und Essigsäure Traubensäure. Verbindet sich mit Natriumbisulfit.

Glyoxylsäure kommt in unreifen Früchten und Blättern vor. Sie entsteht bei der Oxydation von Alkohol, Glykol, Glyoxal, Essigsäure, Glykolsäure, Glykokoll u. s. w. unter bestimmten Bedingungen. Sie findet sich im Handelsessig. Man erhält sie aus Dibrombernsteinsäure durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 135—140° (E. GRIMAUX, *Bull. Soc. Chim. France* [2] 26, 483 Anm. [1876]; C. CRAMER, *B.* 25, 714 [1892]).

Zur Darstellung geht man stets von Oxalsäure aus, die man auf verschiedene Weise zu Glyoxylsäure reduzieren kann, so mit Magnesium und Wasser (St. R. BENEDICT, Journ. biol. Chem. **6**, 51 [1909]), mit Zink und Schwefelsäure (A. H. CHURCH, *Journ. chem. Soc. London* **16**, 301 [1863], *A.* **130**, 49 [1864]), mit Natriumamalgam und Wasser (CHURCH). Die Reduktion von Oxalsäure mit einem Gemisch von Natrium- und Zinkamalgam in 2n-Salzsäure (Schwefelsäure) ergibt etwa 93% Ausbeute an Glyoxylsäure (W. MOHRSCHULZ, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 434 [1926]).

Im großen reduziert man die Oxalsäure zweckmäßig elektrolytisch (KINZLBERGER & CO., Prag, *D. R. P.* 163 842 [1903]; 210 693 [1904]; J. TAFEL und G. FRIEDERICHS, *B.* **37**, 3189 [1904]; H. MEYER, *B.* **37**, 3592 [1904]; J. TAFEL und H. HAHL, *B.* **40**, 3313 Anm. [1907]; W. MOHRSCHULZ, a. a. O.). Man benutzt Bleielektroden oder Bleianode und Quecksilberkathode. Die Kathodenflüssigkeit ist eine etwa 10%ige Lösung von Oxalsäure in $2^1/_2$%iger Schwefelsäure, die Anodenflüssigkeit, durch Diaphragma getrennt, ist 5%ige Schwefelsäure. Stromstärke $6^1/_2$ *Amp.*, Stromdichte 3 *Amp.* pro 1 dm^2, Spannung 7,5 *V*, Temperatur 5°. Ausbeute 80—85% d. Th. *Bayer* modifizierte das Verfahren etwas (*D. R. P.* 347 605 [1920]). Kathoden: Bleiamalgam, Anoden: Bleiblech, Stromstärke 50 *Amp.* Spannung 6 *V*; Katholyt: 5%ige Schwefelsäure mit 60 *g* Oxalsäure in 1 *l*, Anolyt: 25%ige Schwefelsäure.

Man kann die Oxalsäure auch mit guter Ausbeute durch Reduktion von Oxalsäure mit Natriumamalgam in mineralsaurer Lösung durchführen, besonders zweckmäßig bei Gegenwart von Zinkamalgam (ROYAL BAKING POWDER CO, New York, *D. R. P.* 292 866 [1912]; RUDOLPH KOEPP & CO., Östrich, Rhg., *D. R. P.* 458 436 [1925]). Das wesentliche bei diesem Verfahren ist, daß man das bei der Chloralkalielektrolyse entstehende Natriumamalgam in viel ökonomischerer Weise verwerten kann als durch seine Verarbeitung auf Natriumhydroxyd.

Nachweis: Glyoxylsäure ist durch zahlreiche Farbenreaktionen ausgezeichnet. So gibt sie mit Indol und *konz.* Schwefelsäure eine rote Färbung (H. EPPINGER, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 494 [1905]), mit Proteinen und Schwefelsäure eine violette Färbung (F. G. HOPKINS und S. W. COLE, *Proceed. Roy. Soc. London* **68**, 21 [1901]; St. R. BENEDICT, Journ. Biol. Chem. **6**, 51 [1909]), mit Carbazol und Schwefelsäure eine blaue Färbung (R. DISCHE, *Biochem. Ztschr.* **189**, 77 [1927]). Nachweis mit Anilinacetat: G. HELLER, *A.* **332**, 255 Anm. [1904]), mit Phenylhydrazin: E. FISCHER, *B.* **17**, 577 [1884]; R. JAY und TH. CURTIUS, *B.* **27**, 778 [1894]. Schärfster Nachweis mit Aminoguanidinsalzen, die noch in verdünntester Lösung einen Niederschlag der Verbindung $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N{=}CH \cdot CO_2H$ abscheiden (O. DOEBNER und S. GÄRTNER, *A.* **315**, 8 [1901]). Nachweis mit Xanthydrol und Hydrazin als Glyoxylsäure-dixanthylhydrazin s. R. FOSSE und A. HIEULLE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **181**, 286 [1925].

Verwendung: Glyoxylsäure soll zur Darstellung von Traubensäure dienen, die man z. B. mit Zinkstaub und Essigsäure (P. GENVRESSE, *Bull. Soc. chim. France* [3] **7**, 226 [1892]) oder durch elektrolytische Reduktion (ROYAL BAKING POWDER CO., New York, *D. R. P.* 292 865 [1912]) aus ihr gewinnen kann. Zur Zeit wird dieses Verfahren anscheinend noch nicht technisch durchgeführt.

Glyoxylsäuremethylester, $HOC \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Blättchen; *Schmelzp.* 53°), entsteht aus Oxalsäure-dimethylester durch elektrolytische Reduktion (KINZLBERGER & CO., *D. R. P.* 163 842 [1903]; H. MEYER, *B.* **37**, 3542 [1904]).

Glyoxylsäureäthylester, $HOC \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*Kp* 130°), kann aus Oxaläther mit Natriumamalgam u. s. w. erhalten werden (W. TRAUBE, *B.* **40**, 4953 [1907]; *Bayer*, *D. R. P.* 201 895 [1907]); ferner aus Glykolsäureäthylester durch Oxydation (C. H. BOEHRINGER SOHN, CHEM. FABR., Nieder-Ingelheim a. Rh., *A. P.* 1 614 195 [1925]; *F. P.* 583 470 [1925]). Man leitet den Dampf des Esters mit Luft zusammen bei $^1/_2$–2 *Atm.* Druck durch ein mit Silber- oder Kupfervanadat beschicktes, auf 200–250° erhitztes Rohr. *G. Cohn.*

ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE
Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von
Prof. Dr. FRITZ ULLMANN, Genf
Zweite, völlig neubearbeitete Auflage
Verlag von URBAN & SCHWARZENBERG in Berlin und Wien

Berichtigung.

In Band 2 und 3 dieses Werkes sind eine Anzahl Beiträge, nämlich

Benzonaphthol	Band II,	Seite 283
Benzosalin	„ II,	„ 285
Biebricher Scharlach R med.	„ II,	„ 303
Biomalz	„ II,	„ 394
Bioson	„ II,	„ 394
Biox-Sauerstoffbad	„ II,	„ 394
Biox-Zahnpasta	„ II,	„ 395
Bismolan	„ II,	„ 395
Blutan	„ II,	„ 531
Borovertin	„ II,	„ 569
Bromural	„ II,	„ 680
Byrolin	„ II,	„ 720
Cardiotonin	„ III,	„ 109
Cerolin	„ III,	„ 181
Chinaphenin	„ III,	„ 197
Chineonal	„ III,	„ 198
Chloretone	„ III,	„ 319
Choleratropfen	„ III,	„ 376
Codeonal	„ III,	„ 456
Conephrin	„ III,	„ 457
Coryfin	„ III,	„ 459
Creolin	„ III,	„ 460
Creosotal	„ III,	„ 460
Crurin	„ III,	„ 462
Cystopurin	„ III,	„ 518

mit dem Namen des Sachbearbeiters der 1. Auflage „*Zernik*" bezeichnet worden. Auf Wunsch des Herrn Dr. *F. Zernik* in Würzburg wird hiermit richtiggestellt, daß die vorliegende Bearbeitung dieser Beiträge nicht von ihm herrührt.

ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE
Herausgegeben von Prof. Dr. Fritz Ullmann, Genf
Zweite, völlig neubearbeitete Auflage
(Verlag von Urban & Schwarzenberg in Berlin und Wien)

Nachträgliche Berichtigungen

I. Band:

Seite 706, Zeile 7 von oben, lies „Flußwasser" statt „kalihaltiges Wasser".
Seite 706, Zeile 25 von oben, lies „Flußwasser" statt „Kaliwasser".
Seite 718, Zeile 18 von oben, lies „*F. P.* 590 723" statt „*F. P.* 590 733.

IV. Band:

Seite 370, Zeile 6 von unten, lies „Tanargentan" statt „Tanargenton".
Seite 370, Zeile 5 von unten, lies „DR. R. und O. WEIL" statt „DR. WEYL".
Seite 403, Zeile 3 von unten, lies „179 985" statt „179 085".
Seite 408, Zeile 12 von oben, lies „448 775" statt „448 755".
Seite 408, Zeile 25 von oben, lies „448 324" statt „111 234".
Seite 409 sind die Unterschriften der Abb. 257 und 258 auszuwechseln.